

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE UN PROCESO DE REMOCIÓN DE CRUDO EN  
AGUAS DE PRODUCCIÓN A PARTIR DE LA ADSORCIÓN CON ZEOLITA.**

**SEBASTIAN CAMILO CHAVERRA QUINTANA  
LUIS CARLOS ANGARITA NAVARRO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2015**

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE UN PROCESO DE REMOCIÓN DE CRUDO EN  
AGUAS DE PRODUCCIÓN A PARTIR DE LA ADSORCIÓN CON ZEOLITA.**

**SEBASTIAN CAMILO CHAVERRA QUINTANA  
LUIS CARLOS ANGARITA NAVARRO**

**Trabajo de Grado para Optar al Título de  
INGENIERO DE PETRÓLEOS**

Director

**M.Sc. JOHN ALEXANDER LEON PABON**

Codirectores

**Ph.D. FARID BERNARDO CORTES CORREA**

**M.Sc. JORGE MARIO PALMA BUSTAMANTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2015**

## DEDICATORIA

*Agradezco primeramente a Dios, por darme esta oportunidad y por haberme dado la fuerza y el valor necesario para culminar esta etapa.*

*A mis padres, por su apoyo incondicional en cada instante de mi vida.*

*A Danny por ofrecerme su amor y amistad, por compartir conmigo momentos buenos y malos.*

*A mis amigos(as) que a lo largo del camino estuvieron en los buenos y malos momentos.*

*A mi familia, que siempre estuvo lista para brindarme su apoyo y me ayudaron a conseguir este gran logro.*

*Con cariño e inmensa gratitud.*

*Sebastian Camilo Chaverra Quintana*

## DEDICATORIA

*A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr todos mis objetivos propuestos.*

*A mis padres, por haberme apoyado en todo momento, de mi carrera, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien y en especial a mi madre por ser mi fuente de inspiración desde el cielo.*

*A Lina por estar a mi lado brindándome su amor y cariño a cada instante.*

*A mis amigos(as) de la universidad y colegio que a lo largo de este camino estuvieron compartiendo conmigo, en los buenos y malos momentos.*

*A mi familia, que siempre comprendió cuando no estuve con ellos lista y siempre me apoyaron a conseguir este gran logro en mi vida.*

*Luis Carlos Angarita Navarro*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar le damos infinitamente gracias a Dios, por guiar cada paso que dimos en el transcurso de esta meta.

A nuestras familias por su apoyo incondicional en esta etapa de nuestras vidas.

A nuestro director John León Pabón por creer en nosotros. Al profesor Jorge Mario Palma Bustamante por sus aportes y colaboración en la realización del libro.

Al codirector de tesis Farid Cortes Correa por brindarnos su apoyo y las herramientas necesarias para el desarrollo de este proyecto. Y a todo el grupo de investigación de Yacimientos de Hidrocarburos de la Universidad Nacional- sede Medellín.

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos y a cada uno de los profesores, por prepararnos académicamente y darnos los conocimientos necesarios para llevar a cabo este proyecto.

A la universidad Industrial de Santander por abrirnos sus puertas para la construcción de nuestro proyecto de vida.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	18
1. GENERALIDADES DE LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN	20
1.1 AGUAS DE PRODUCCIÓN	20
1.1.1 Orígenes de las aguas de producción	21
1.1.2 Producción de agua en Colombia.	23
1.1.3 Características de análisis para el agua de producción.	24
1.1.4 Procedimientos para la correcta toma de muestras.	26
1.2 EMULSIÓN	30
1.2.1 Tipos de tratamientos de las emulsiones.	30
1.3 ADSORCIÓN	32
1.3.1 Factores característicos de los procesos de adsorción.	33
1.3.2 Sorbentes del petróleo.	34
1.3.3 Isotermas de adsorción.	36
1.4 ZEOLITAS	38
1.4.1 Origen de las zeolitas.	38
2. DISEÑO EXPERIMENTAL	40
2.1 SELECCIÓN DE LOS FACTORES	40
2.1.1 Variables independientes.	40
2.1.2 Variables de bloqueo.	41
2.1.3 Variable dependiente.	41
2.2 TIPO DE DISEÑO EXPERIMENTAL	42
2.3 FASE EXPERIMENTAL	42
2.3.1 Materiales y reactivos.	43
2.3.2 preparación de las emulsiones O/W.	45
2.3.3 Preparación de la zeolita.	48
2.4 PRUEBAS DE LABORATORIO	49
2.4.1 Desarrollo del experimento con zeolita natural.	50

2.4.2	Desarrollo del experimento con zeolita modificada al 2 y al 4%.	54
3.	RESULTADOS	60
3.1	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	60
3.1.1	Porcentaje de remoción de crudo.	60
3.1.2	Isoterma de adsorción.	65
3.2	AJUSTE DE LOS DATOS DE ADSORCIÓN A PARTIR DE MODELOS	69
3.2.1	Modelo de Freundlich.	69
3.2.2	Modelo de Langmuir.	70
3.3	ANÁLISIS COMPARATIVO DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CRUDO CON DATOS ENCONTRADOS EN LA LITERATURA	74
	CONCLUSIONES	79
	RECOMENDACIONES	80
	BIBLIOGRAFÍA	81

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Relación Petróleo/Agua .....	20
Figura 2. Formación del agua connata .....	22
Figura 3. Proceso de formación del agua intrusiva .....	22
Figura 4. Inyección de agua.....	23
Figura 5. Muestreo en cabeza de pozo.....	28
Figura 6. Muestreo en línea de flujo.....	29
Figura 7. Muestreo con sistema de filtración .....	29
Figura 8. Emulsión (Fase dispersa-Fase dispersante).....	30
Figura 9. Ósmosis.....	31
Figura 10. Clasificación de las isothermas de adsorción .....	37
Figura 11. Equipos y materiales de laboratorio.....	44
Figura 12. Sustancias y reactivos .....	45
Figura 13. Emulsión O/W.....	46
Figura 14. Papel filtro con crudo removido .....	47
Figura 15. Pruebas de laboratorio.....	49
Figura 16. Espectrofotómetro y celdas .....	51
Figura 17. Planchas de agitación.....	52

## LISTA DE GRÁFICAS

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1. Curva de calibración de la Ze .....	52
Grafica 2. Curva de calibración Ze/2VR.....	55
Grafica 3. Curva de calibración Ze/4VR.....	57
Grafica 4. Isotherma de adsorción para una cantidad de material añadido de 10 mg .....	66
Grafica 5. Isotherma de adsorción para una cantidad de material añadido de 20 mg .....	67
Grafica 6. Isotherma de adsorción para una cantidad de material añadido de 40 mg .....	67
Grafica 7. Isotherma de adsorción comparando los 3 adsorbentes con una dosificación de 10 mg de material con el modelo que más se ajusta a cada uno..	71
Grafica 8. Isotherma de adsorción comparando los 3 adsorbentes con una dosificación de 20 mg de material con el modelo que más se ajusta a cada uno..	72
Grafica 9. Isotherma de adsorción comparando los 3 adsorbentes con una dosificación de 40 mg de material con el modelo que más se ajusta a cada uno..	73

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Niveles de los factores .....	41
Tabla 2. Análisis del modelo .....	42
Tabla 3. Esquema del diseño experimental .....	43
Tabla 4. Instrumentos y materiales .....	44
Tabla 5. Preparación de las soluciones para la Ze .....	50
Tabla 6. Datos de la curva de calibración para Ze .....	51
Tabla 7. Cinética de adsorción para la Ze con una dosificación de material de 40 mg .....	54
Tabla 8. Preparación de las soluciones para la Ze/2VR y Ze/4VR .....	54
Tabla 9. Datos de la curva de la calibración Ze/2VR .....	55
Tabla 10. Cinética de adsorción de Ze/2VR con una dosificación de material de 10 mg .....	56
Tabla 11. Cinética de adsorción de Ze/2VR con una dosificación de material de 20 mg .....	56
Tabla 12. Cinética de adsorción de Ze/2VR con una dosificación de material de 40 mg .....	56
Tabla 13. Datos de la curva de la calibración Ze/4VR .....	57
Tabla 14. Cinética de adsorción de Ze/4VR con una dosificación de material de 10 mg .....	58
Tabla 15. Cinética de adsorción de Ze/4VR con una dosificación de material de 20 mg .....	58
Tabla 16. Cinética de adsorción de Ze/4VR con una dosificación de material de 40 mg .....	58
Tabla 17. Concentración con respecto al tiempo de Ze para una dosificación de 40 mg de material añadido .....	61
Tabla 18. Concentración con respecto al tiempo de Ze/2VR para una dosificación de 10 mg de material añadido.....	62

Tabla 19. Concentración con respecto al tiempo de Ze/2VR para una dosificación de 20 mg de material añadido.....	62
Tabla 20. Concentración con respecto al tiempo de Ze/2VR para una dosificación de 40 mg de material añadido.....	62
Tabla 21. Concentración con respecto al tiempo de Ze/4VR para una dosificación de 10 mg de material añadido.....	63
Tabla 22. Concentración con respecto al tiempo de Ze/4VR para una dosificación de 20 mg de material añadido.....	63
Tabla 23. Concentración con respecto al tiempo de Ze/4VR para una dosificación de 40 mg de material añadido.....	63
Tabla 24. %Remoción de crudo.....	64
Tabla 25. Parámetros de Langmuir y Freundlich para una dosificación de material de 10 mg.....	71
Tabla 26. Parámetros de Langmuir y Freundlich para una dosificación de material de 20 mg.....	71
Tabla 27. Parámetros de Langmuir y Freundlich para una dosificación de material de 40 mg.....	72
Tabla 28. Área superficial de la Silica y la Zeolita 13X .....	74
Tabla 29. Nadsmax encontrados en la literatura.....	75
Tabla 30. Porcentajes máximos de remoción de crudo encontrados en la literatura .....	75
Tabla 31. Área superficial de la Zeolita utilizada en este proyecto .....	76
Tabla 32. Nadsmax obtenidos en este proyecto para una dosificación de material de 40 mg.....	76
Tabla 33. Porcentajes máximos de remoción de crudo .....	76
Tabla 34. Costo de la Zeolita suministrada por ZEOCOL S.A. ....	78
Tabla 35. Costo del material utilizado para el tratamiento de un barril de agua ....	78

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN TÉCNICA DE UN PROCESO DE REMOCIÓN DE CRUDO EN AGUAS DE PRODUCCIÓN A PARTIR DE LA ADSORCIÓN CON ZEOLITA.\*

**AUTORES:** Sebastian Camilo Chaverra Quintana  
Luis Carlos Angarita Navarro\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Emulsión O/W, Adsorción, Aguas de Producción, Zeolita, Isotermas de Adsorción.

En el siguiente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción en el agua de producción; utilizando zeolita como adsorbente, mediante pruebas de laboratorio en las que se identificaron diferentes parámetros específicos como lo son el tiempo de adsorción, la cantidad de crudo y la cantidad de adsorbente a utilizar. Todo esto se hizo con el fin de estudiar el comportamiento de la zeolita y analizar el comportamiento de cada una de las variables que intervienen dentro del proceso.

El material utilizado para llevar a cabo el proceso de adsorción fue la zeolita, además de trabajar con zeolita modificada impregnada con residuo de refinería (VR). El rango de las concentraciones de crudo inicial varían entre 400 y 1000 ppm y el cambio en la concentración después de la adsorción se determinó utilizando el espectrofotómetro Genesys 10S.

La cantidad máxima de remoción de crudo se logró con zeolita modificada impregnada al 4% para una concentración inicial de 400 ppm con un porcentaje de remoción de crudo del 93%. Los modelos de Langmuir y Freundlich fueron usados para ajustar las isotermas de adsorción de los datos experimentales. Los materiales impregnados en este libro están referenciados con las iniciales del residuo de refinería (VR) y el porcentaje de material impregnado. Por ejemplo la zeolita impregnada con residuo de refinería al 2%, es llamada "Ze/2VR".

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería de Petróleos. John Alexander León Pabón, Farid Cortes Correa, Jorge Mario Palma Bustamante

## ABSTRACT

**TITLE:** TECHNICAL ASSESSMENT OF A REMOVAL OF OIL PROCESS IN PRODUCTION WATERS FROM ADSORPTION WITH ZEOLITE.\*

**AUTHORS:** Sebastian Camilo Chaverra Quintana  
Luis Carlos Angarita Navarro\*\*

**KEYWORDS:** Emulsion O/W, Adsorption, production waters, Zeolite, adsorption isotherm

In the following paper, the adsorption capacity in the production water was evaluated; using zeolite as adsorbent, by laboratory tests in which different specific parameters such as the adsorption time, the amount of oil and the amount of adsorbent to be used were identified. All this was done in order to study the behavior of the zeolite and analyze the behavior of each of the variables that intervened in the process.

The material used to carry out the adsorption process was the zeolite, in addition to working with modified zeolite impregnated with vacuum residue (VR). The range of initial oil concentrations varied from 400 and 1000 ppm and the change in concentration after adsorption was determined using a spectrophotometer GENESYS 10S.

The maximum adsorption quantity was achieved with modified zeolite impregnated with 4% for an initial concentration of 400 ppm with an oil removal percentage of 93%. The Langmuir and Freundlich models were used to adjust the adsorption isotherms of the experimental data. The impregnated materials in this book are referenced with the vacuum residue's initials (VR) and the percentage of impregnated material. For example the zeolite impregnated with vacuum residue 2%, is called "Ze / 2VR".

---

\* Degree work

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering, School of Petroleum Engineering. John Alexander León Pabón, Farid Cortes Correa, Jorge Mario Palma Bustamante

## INTRODUCCIÓN

Una de las limitaciones en la producción de hidrocarburo, es el alto contenido de agua con el que se produce este recurso energético; actualmente en el mundo por cada barril de crudo se producen alrededor de 3 a 5 barriles de agua, por lo tanto, uno de los mayores problemas en la industria es el tratamiento y manejo del agua de producción. Este problema se ha convertido en un referente para el proyecto tanto en el aspecto financiero como en el aspecto ambiental, debido en primer lugar, a los altos costos que generan los procesos de tratamiento y manejo del agua y en segundo lugar, al alto contenido de iones disueltos en el agua que pueden ser perjudiciales tanto para la fauna y la flora, como para el ser humano.

Por lo general, el agua se encuentra emulsionada en el crudo debido a la mezcla de las dos fases en el proceso de producción a través del tubing, en presencia de un agente emulsificador que comúnmente es aportado por la formación, dicha agua contaminada con trazas de hidrocarburo y altos contenidos de iones puede causar un gran impacto ecológico si no se realizan los pertinentes procesos, ya sea reinyectando al yacimiento (es la mejor opción) o haciendo vertimientos al medio ambiente, en ambos casos el tratamiento de las aguas de producción es crucial, ya que un manejo inapropiado puede ocasionar enormes pérdidas económicas para cualquier proyecto, ya sea por demandas a causa del deterioro del medio ambiente o por sustitución de equipos debido a corrosión, taponamientos, formación de escamas, etc. Actualmente, se utilizan diferentes métodos físicos y químicos como la separación gravitacional, la ósmosis, los filtros, entre otros que han ayudado a minimizar el problema mencionado anteriormente.

El resultado de estas técnicas varía dependiendo de las condiciones en las que se encuentre el agua emulsionada, por ejemplo la segregación gravitacional es una técnica altamente efectiva para emulsiones con tamaños de gotas relativamente

grandes que permitan la coalescencia de éstas y la separación debido a la diferencia de densidad, sin embargo cuando son emulsiones con tamaños de gotas muy pequeños y una alta estabilidad, resulta muy difícil una buena separación de las fases, de igual manera ocurre con los distintos métodos existentes, cada uno de ellos presenta inconvenientes que hacen imprescindible la necesidad de investigar otras alternativas y es allí cuando aparecen los procesos físico-químicos, en particular, el método de adsorción, que actualmente es la opción que prevalece para hacer frente a la problemática del tratamiento de las aguas de producción.

Desde hace algunos años se ha empezado a experimentar con algunas arcillas que se caracterizan por tener una alta capacidad de adsorción; entre estas se encuentra la zeolita, que es una arcilla con una alta capacidad de adsorción y es utilizada como agente adsorbedor, demostrando ser de gran utilidad en los procesos de remoción, ya sea de crudo u otras sustancias contaminantes presentes en el agua. El estudio de la capacidad de adsorción de la zeolita frente a numerosos sorbentes orgánicos e inorgánicos presentes en medios acuosos, tiene un gran interés tanto científico como tecnológico: en primer lugar la zeolita es un mineral poroso versátil, que se encuentra en muchas presentaciones, ya que existen diferentes tipos de esta; en segundo lugar es un material renovable y puede ser utilizado nuevamente después de un proceso de remoción.

Con el presente estudio, llevado a cabo a escala de laboratorio se establecieron las condiciones apropiadas para un proceso de remoción de crudo en aguas de producción, el cual utilizo zeolita y zeolita modificada con residuo de refinería al 2 y al 4%.

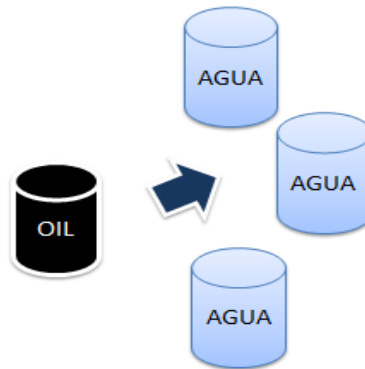
# 1. GENERALIDADES DE LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN

## 1.1 AGUAS DE PRODUCCIÓN

Las aguas asociadas a producción reciben este nombre porque al extraer el crudo de los yacimientos, y debido a las características del subsuelo y a su nivel freático, vienen mezcladas con el crudo. De hecho, en la mayoría de los pozos de estas áreas, las mismas aguas son parte del proceso de extracción, ya que ejercen una presión natural, empujando al crudo hacia la superficie una vez perforado el pozo.<sup>1</sup>

En la actualidad, la extracción de crudo se ha dificultado cada día y se ha visto la necesidad de producir cada día más, lo cual conlleva a incrementos simultáneos de agua asociada a producción, llegando a una producción promedio de 3 barriles de agua por cada barril de crudo.

**Figura 1. Relación Petróleo/Agua**



---

<sup>1</sup> Arrieta Jesús. Optimización de un ciclo orgánico de rankine (orc) usando recursos geotermales de baja entalpía. Proyecto de pregrado. UIS. 2012.

Estas aguas, al igual que el crudo, son transportadas por tuberías llamadas líneas de flujo a las plantas de recolección y tratamiento. Allí son separadas del petróleo gracias a procesos, tan simples a veces, como la estabilización en los tanques que se denominan tanques de sulgencia y donde, de forma natural y por diferencias de densidades, el aceite se aparta del agua.<sup>2</sup>

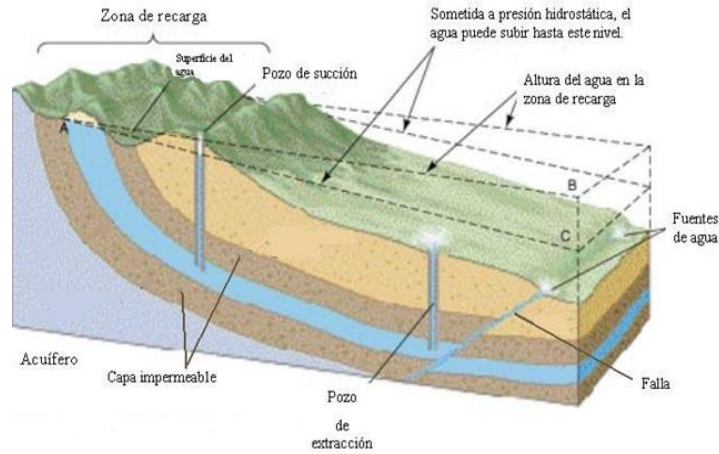
**1.1.1 Orígenes de las aguas de producción.** Las aguas de producción se pueden relacionar por tres diferentes orígenes, un origen sedimentario (agua connata), meteorológico (agua intrusiva) o también puede ser originada por acción de la mano humana en proyectos de inyección (agua inyectada).

- **El agua connata:** Es aquella que ha permanecido bajo el subsuelo por milenios atrapada en los poros de la roca durante la formación de esta, en la cual el agua se aloja en mantos acuíferos que debido a cambios geológicos formaron sellos, atrapando el recurso; estos procesos geológicos impidieron la recarga del agua convirtiéndose en un agua fosilizada, sin embargo cuando se intenta extraer hidrocarburos la variación de la presión hidrostática genera un desequilibrio en las fuerzas que la mantienen atrapada permitiendo que salga a la superficie junto con el hidrocarburo, estas aguas suelen ser densas y salinas caso contrario al del agua intrusiva.

---

<sup>2</sup> Hoyos Richard. Aguas de producción de castilla: De residuo a recurso “Carta petrolera N°124. 2010.

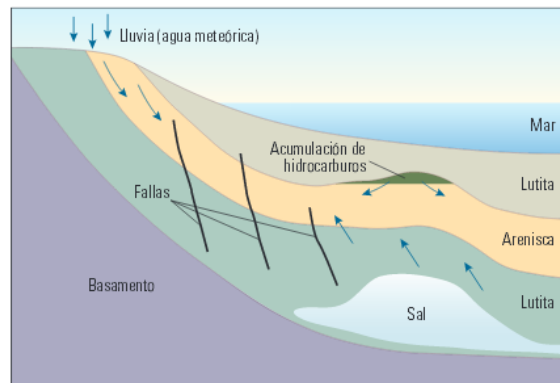
**Figura 2. Formación del agua connata**



**Fuente:** Sánchez, Jesús (2012) "Hidrogeología aplicada"

- **El agua intrusiva o agua de formación:** Es aquella que quedó atrapada en los intersticios de la roca, la cual pudo o no estar cuando la roca se generó, en su mayoría de casos es proveniente de cambios climáticos los cuales junto con procesos geológicos y físicos entraron el agua, debido a el proceso de filtración del agua, esta fácilmente puede formar parte de un acuífero activo lo que resultaría beneficioso para la extracción de hidrocarburos.

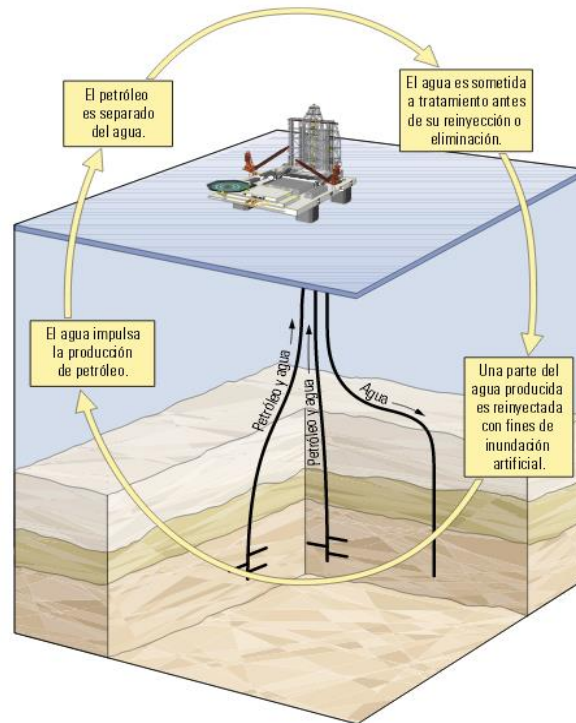
**Figura 3. Proceso de formación del agua intrusiva**



**Fuente:** Valor del agua de formación "SLB Oilfield Review Spring" (2011)

- **Agua de inyección:** El otro mecanismo que nos genera la presencia de agua en el subsuelo es conocido como inyección o reinyección de agua el cual no es más que un proceso de recobro cuyo objetivo principal es la extracción del hidrocarburo, estabilidad en la presión del pozo, entre otros; sin embargo los malos procesos de reinyección de estas agua pueden ocasionar grandes problemas en la producción, por eso este tipo de técnicas de recobro siempre requieren de un estudio detallado que permita establecer si el mecanismo es viable.

**Figura 4. Inyección de agua**



**Fuente:** Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso “SLB Oilfield Review” (2004)

**1.1.2 Producción de agua en Colombia.** Para el año 2008 la producción de agua fue de 250 MMBDP mientras la producción de crudo apenas alcanzaba los 600 MBDP, actualmente la producción de agua es de 7 MMBD y la de crudo es de 1005 MBD, sin embargo no quiere decir que toda el agua de producción no tenga

utilidad, de ahí que se pueda clasificar como mala cuando el agua encuentra caminos preferenciales aumentando su producción, reduciendo la producción de crudo, y buena cuando esta mantiene la presión del yacimiento al ocupar los espacio de poros vacíos dejados por el petróleo producido, el crudo producido es significativo o el costo de tratamiento del agua es menor a las ganancias.

**1.1.3 Características de análisis para el agua de producción.** De acuerdo a la gran presencia del agua de producción y a la necesidad de establecer los procedimientos correctos para tratar con ella, se hace necesario la realización aplicación de pruebas que permitan determinar las características más fundamentales de ella, con este fin se seleccionan parámetros de vital importancia a conocer como lo son el PH, temperatura, sólidos en suspensión, color, contenido de aceite, contenido de gases (sulfuro de hidrogeno, dióxido de carbono,) demanda química de oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno.

- **Ph:** Es una medida de la concentración de iones hidrogeno disueltos en el agua. El agua de los yacimientos tiene un pH entre 4 y 8. Pero la presencia de gases ácidos disueltos como el H<sub>2</sub>S (Ácido sulfhídrico) y el CO<sub>2</sub> (Dióxido de carbono), tienden a bajar el pH del agua. Cuando el agua tiene un pH muy bajo, tiende a aumentar su corrosividad.
- **Temperatura:** Cuando se extrae agua de los pozos productores de petróleo, en algunos casos tiene temperaturas elevadas que por lo general entran al medio ambiente así. Estas descargas de aguas a altas temperaturas causan deterioro de la flora y la fauna, reducen los niveles de oxígeno, aumentan la solubilidad de sales.
- **Sólidos en suspensión:** Las aguas producidas contienen sólidos suspendidos que pueden taponar la formación receptora en el caso de un proceso de inyección, El contenido de sólidos se define como el total de sólidos en

suspensión (TSS) en mg/L. Se deben identificar los tipos de sólidos como arenas, arcillas y/o arcillas hinchadas, que tienen diferentes efectos en la formación, por ejemplo Incrementan la presión de inyección y disminuye las tasas de inyección ocasionada por el taponamiento de la cara de la formación, también generan desgaste en los equipos, entre otros factores.

- **Color:** Es la capacidad de absorber ciertas radiaciones visibles del espectro, el agua no contaminada suele tener ligeros colores rojizos, pardos, amarillentos y verdosos, mientras que las aguas contaminadas pueden tener diversos colores, aunque generalmente no se puede establecer la relación entre el color y el tipo de contaminación
- **Contenido de aceite:** Las aguas de producción contienen aceite finamente esparcido, Aunque el aceite casi nunca tapa la formación (en procesos de reinyección), este aceite se separa durante el proceso de remoción de sólidos y se debe tener en cuenta para el diseño del sistema de tratamiento, algunos de los problemas que presenta es la tendencia a formar emulsiones y el gran impacto ambiental, la norma vigente para la determinación es la **ASTM D3921-96**.
- **Gases:** Se originan principalmente en condiciones donde el PH es mayor a 5 y menor a 9 ( $5 < \text{pH} < 9$ ) son causantes de Corrosión y Taponamiento. Los gases que causan más problemas son el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el oxígeno ( $\text{O}_2$ ).
- **Sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ):** Las aguas de producción que contienen  $\text{H}_2\text{S}$  se conocen como aguas amargas el cual se genera a partir de la acción de bacterias sulfato-reductoras que se encuentran en la formación productora, en contacto con el hierro produce sulfuro de hierro lo que acelera la corrosión y actúa como un serio agente taponador.

- **Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>):** Es un gas relativamente soluble que se hidroliza formando iones bicarbonato y carbonato, un exceso de CO<sub>2</sub> hace al agua corrosiva el CO<sub>2</sub> se elimina por aireación, desgasificación y des-carbonatación. Este gas también es responsable de la disolución de caliza del yacimiento en el agua, aumentando su dureza y alcalinidad.
- **Demanda química de oxígeno (DQO):** Mide la capacidad de consumo de un oxidante químico (bicromato o permanganato), por las materias oxidantes contenidas en el agua. Se mide en ppm de O<sub>2</sub>.
- **Demanda bioquímica de oxígeno (DBO):** Es la cantidad de oxígeno disuelto requerido por los microorganismos para la oxidación aerobia de la materia orgánica biodegradable presente en el agua.

**1.1.4 Procedimientos para la correcta toma de muestras.** En nuestra vida diaria todas las cosas que realizamos están sujetas a errores, para disminuir esa probabilidad de error debemos tener una guía lo bastante clara que nos permita realizar las pruebas lo mejor posible para nuestro caso en específico se debe tener en cuenta factores como los recipientes a usar, la forma de realizar el muestreo, y algunas consideraciones fundamentales para el análisis de las aguas de producción.

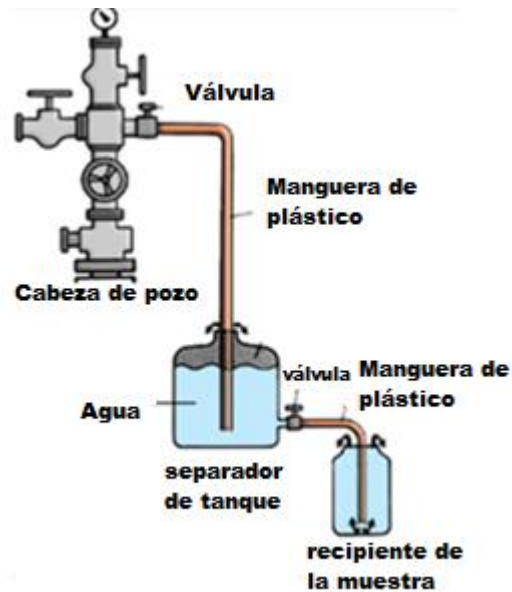
- **Recipientes:** Para la realización del muestreo de aguas es recomendable utilizar botellas plásticas y con tapas que permitan un cierre hermético, no se deben utilizar elementos metálicos, debido a la inminente contaminación a la que estaría expuesta la muestra de agua, también se pueden hacer uso de recipientes de vidrio siempre y cuando el agua sea para un análisis de contenido de aceite debido a que el plástico puede absorber las sustancias del agua alterando la toma de datos, el volumen de muestra que normalmente se lleva al laboratorio para su análisis es de 500 ml, sin embargo dependiendo de

las condiciones de muestreo y los requerimientos para el análisis, es recomendable tomar varias muestras con el fin de conseguir una mejor representatividad y homogeneidad de las mismas, también debe etiquetarse la botella (la tapa no se debe marcar es muy propenso a generar confusión), se deben usar marcadores permanentes.

Cuando el análisis se realiza para conocer el contenido de petróleo u otros constituyentes orgánicos deberán utilizar una botella de vidrio, el petróleo y otras sustancias orgánicas se adherirán a las paredes de una botella de plástico o hasta serán absorbidos dando como resultado lecturas bajas; en caso de pruebas destructivas se debe manejar una contra muestra.

- **Muestreo:** Para realizar la toma de muestras se debe tener claro el lugar donde se realizara el muestreo, este se recomienda se realice en la cabeza del pozo, en la línea de flujo o muestreos con sistema de filtración de acuerdo a los parámetro de cada una de las zonas de muestreo
  
- **Muestreo en cabeza de pozo:** Este muestreo consta de 5 pasos esenciales que permiten una óptima recolección de la muestra, lo que se hace es conectar a la válvula de muestreo el recipiente y permitir la recolección de la muestra.
  1. Conectar tubo de plástico o caucho a la válvula de muestreo.
  2. Dejar fluir un poco antes de tomar la muestra.
  3. Introducir el tubo al fondo del contenedor.
  4. Dejar desplazar varios volúmenes de fluido.
  5. Retirar el tubo y etiquetar.

**Figura 5. Muestreo en cabeza de pozo**

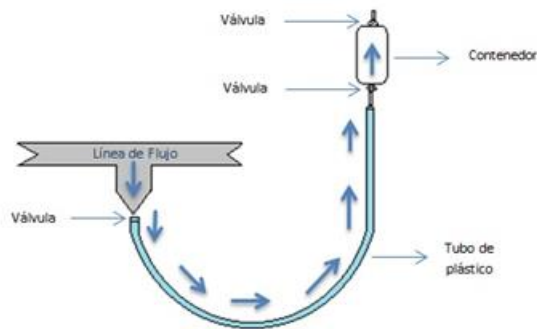


**Fuente:** Echenique, Mercedes (2009)

<http://industriapetrolera.lacomunidadpetrolera.com/2009/03/toma-de-muestras-de-fluidos-de.html>

- **Muestreo en línea de flujo:** Para este método se coloca el recipiente en la línea de flujo directamente y se permite el llenado del mismo.
1. Hacer el montaje sobre una línea de flujo.
  2. Abrir todas las válvulas.
  3. Cerrar válvula posterior al contenedor.
  4. Cerrar válvula anterior al contenedor.
  5. Retirar y etiquetar el contenedor.

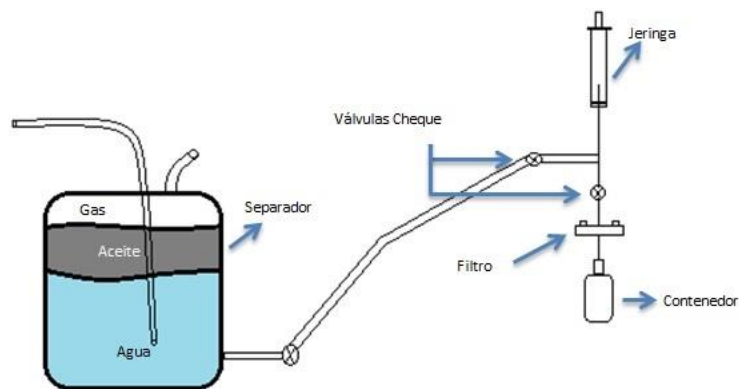
**Figura 6. Muestreo en línea de flujo**



➤ **Muestreo con sistemas de filtración:** En este método se realiza el muestreo por medio de una jeringa la cual hace las veces de una bomba llenando el recipiente.

1. Llevar la manguera a la jeringa.
2. La jeringa actúa como bomba.
3. Repetir el paso anterior hasta llenar el contenedor.
4. Retirar el contenedor.

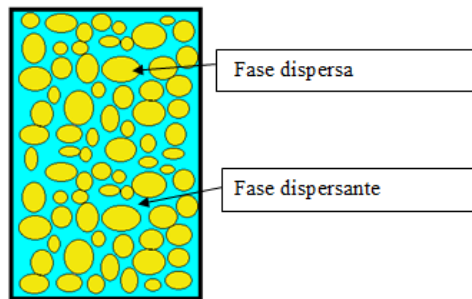
**Figura 7. Muestreo con sistema de filtración**



## 1.2 EMULSIÓN

Es una mezcla de dos líquidos inmiscibles de manera más o menos homogénea. Un líquido (la fase dispersa) es dispersado en otro (la fase continua o fase dispersante).

**Figura 8. Emulsión (Fase dispersa-Fase dispersante)**



En el caso del petróleo pueden formarse dos tipos de emulsiones:

- **Emulsiones de agua en petróleo:** Son aquellas en las que la fase interna es agua y se encuentra en forma de gotas rodeadas por la fase oleosa.
- **Emulsiones de petróleo en agua:** Son las emulsiones en las que la fase continua es agua y en ella se encuentra disperso el aceite.

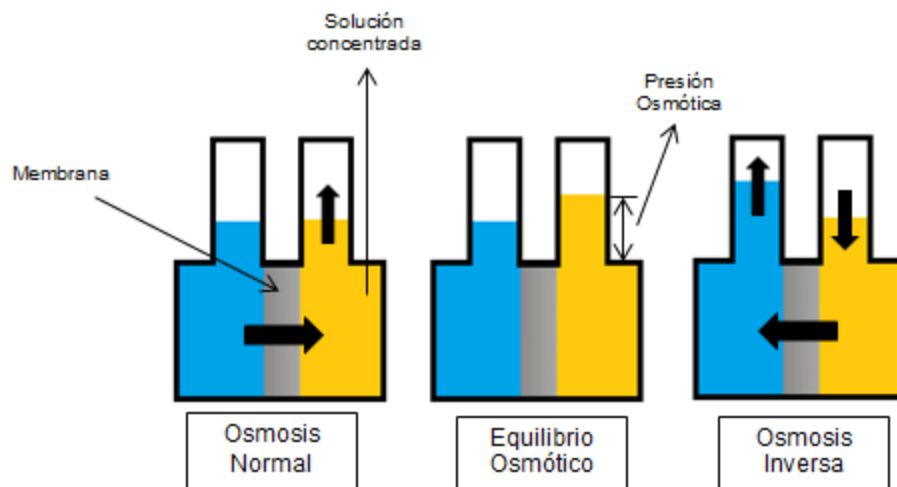
### 1.2.1 Tipos de tratamientos de las emulsiones.

- **Ósmosis:** Cuando dos soluciones de diferente concentración están separadas por una membrana semipermeable, el solvente de la solución de menor

concentración tiende a pasar a la solución de mayor concentración.<sup>3</sup> Existe dos tipos de ósmosis una normal y otra inversa.

- **Ósmosis normal:** Se presenta un fenómeno fisicoquímico en el cual el fluido fluye espontáneamente a través de una membrana semipermeable desde el lado que contiene mayor concentración del soluto.
- **Ósmosis inversa:** Si se utiliza una presión superior a la presión osmótica, para producir un efecto contrario al flujo de los fluidos los cuales se presionan a través de la membrana, mientras que los sólidos disueltos quedan atrás.

**Figura 9. Ósmosis**



- **Separación gravitacional:** La separación por gravedad aprovecha la fuerza de gravedad para separar los sólidos o líquidos presentes en una mezcla de fluidos. La condición necesaria para ello es que la densidad de uno sea mayor

<sup>3</sup> Reyes Ricardo, Vargas Juan. Análisis del fenómeno de ósmosis entre fluidos de perforación y formaciones arcillosas. Proyecto de pregrado. UIS. 2005.

que la del otro y por efectos de gravedad se dé la separación. Se pueden dar dos tipos de separación una simple y otra acelerada.

- **Separación simple:** La técnica de separación por gravedad simple, o sedimentación, ocurre cuando el equilibrio en el sistema se alcanza de una sola vez y la separación es completa en una única operación de separación.
- **Separación acelerada:** La separación por gravedad acelerada, se produce debido a la acción de la fuerza de la gravedad dentro de un campo de aceleraciones constante, aprovechando la fuerza centrífuga y las velocidades inducidas.

### 1.3 ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Como en otros procesos de este tipo, los componentes se distribuyen selectivamente entre ambas fases.

La adsorción constituye uno de los procesos más utilizados dentro de los sistemas de tratamiento terciario de las aguas residuales. Se emplea, fundamentalmente, para retener contaminantes de naturaleza orgánica, presentes, en general, en concentraciones bajas, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos. Cabe citar la eliminación de compuestos fenólicos, hidrocarburos aromáticos nitrados, derivados clorados, sustancias coloreadas, así como otras que comunican olor y sabor a las aguas. La operación es menos efectiva para

sustancias de pequeño tamaño molecular y estructura sencilla, que suelen ser fácilmente biodegradables y, por ello, susceptibles de tratamiento biológico.<sup>4</sup>

**1.3.1 Factores característicos de los procesos de adsorción.** Los factores a considerar en un proceso de adsorción son los siguientes:

➤ **El sistema adsorbente-adsorbato, en lo relativo a:**

- Superficie específica y porosidad del sólido.
- Tamaño de partícula.
- Tamaño, estructura y distribución de los poros.
  
- Afinidad respecto del adsorbato, que depende de los grupos funcionales existentes en la superficie del adsorbente.
- Presión parcial o concentración del adsorbato en la fase fluida.

➤ **Las condiciones del medio**

- El pH que afecta al grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos. Es frecuente que un pH ácido facilite la adsorción sobre carbón activo.
- La temperatura, que influye sobre la velocidad del proceso y el estado final de equilibrio.

➤ **Los factores económicos**

Desde el punto de vista industrial, las consideraciones económicas del proceso han de tener en cuenta tanto la inversión necesaria, incluida la planta de

---

<sup>4</sup> Campa Luis Alberto. Efecto del carbón activado en la descomposición de clorobenceno con ozono/UV y regeneración simultánea del carbón en un reactor de lecho fluidizado. Proyecto de maestría. IPN. 2007.

regeneración del adsorbente si la hubiese, como los costes de operación. Cabe destacar el precio del adsorbente, la capacidad del mismo que determina la dosis necesaria y las posibilidades técnico-económicas de su regeneración.<sup>5</sup>

**1.3.2 Sorbentes del petróleo.** Los sorbentes de hidrocarburos comprenden una amplia gama de productos que son utilizados para adsorber los hidrocarburos en lugar del agua.

Pueden emplearse solamente como alternativa en algunos casos como pequeñas manchas cuando la recuperación de los hidrocarburos por medios mecánicos no es posible, por ejemplo, en aguas poco profundas o inaccesibles.<sup>6</sup>

➤ **Propiedades de un sorbente.**

- Alta capacidad de adsorción para diferentes tipos de petróleo.
- Alta repelencia del agua.
- Alta capacidad de retención.
- Un valor de gravedad específica tal que el conjunto sorbente/hidrocarburo permanezca a flote.
- Una resistencia mecánica a la compresión adecuada, para evitar que el petróleo se derrame durante la fase de recuperación del sorbente usado.
- Fácil reutilización y /o eliminación.

---

<sup>5</sup> Campa Luis Alberto. Efecto del carbón activado en la descomposición de clorobenceno con ozono/UV y regeneración simultánea del carbón en un reactor de lecho fluidizado. Proyecto de maestría. IPN. 2007.

<sup>6</sup> Martínez María Elena. Remediación de agua contaminada con petróleo utilizando pennisetum clandestinum como bioadsorbente. Proyecto de pregrado. UCE. 2013.

➤ **Clases de sorbentes**

- Materiales adsorbentes inorgánicos sólidos.
- Materiales adsorbentes inorgánicos porosos.
- Materiales adsorbentes orgánicos naturales.
- Materiales adsorbentes poliméricos sintéticos.

➤ **Ventajas de la utilización de sorbentes.**

- Su aparente falta de toxicidad.
- Puede ser aplicado independientemente del espesor de la mancha.
- Reduce la extensión del derrame.
- La facilidad de su uso y disponibilidad.
- Su utilidad en los casos de pequeños derrames en áreas confinadas, donde pueden producirse problemas ecológicos si se utilizan otros métodos.

➤ **Desventajas de la utilización de sorbentes.**

La principal desventaja del uso de sorbentes efectivos, en especial las espumas plásticas y fibras artificiales es su elevado costo. Otras desventajas son:

- Solamente son efectivos con crudos de fracciones de baja o media viscosidad.
- Su utilización requiere un número elevado de actuaciones (aplicación, recuperación, exprimido, reutilización o eliminación).
- Se necesitaran grandes cantidades de sorbentes, con los problemas asociados de logística y distribución.
- Es difícil extenderlos en grandes áreas.

**1.3.3 Isotermas de adsorción.** Con el fin de determinar el comportamiento de la Zeolita ante el contacto de las aguas de producción, la información experimental de importancia son las isotermas de adsorción, es la que relaciona la cantidad adsorbida de cierto material, respecto de la concentración de equilibrio que alcanza el adsorbato a temperatura constante. Las isotermas de adsorción se clasifican en 6 grupos.

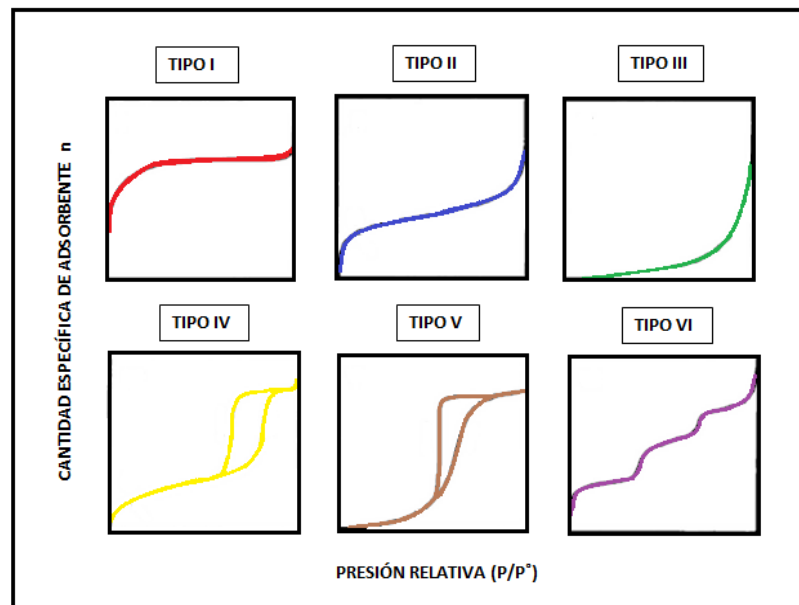
- **Isoterma tipo I:** Se caracteriza por presentar un incremento rápido en la cantidad de sustancia adsorbida a presiones bajas, seguida de una estabilización posterior que, para algunos sistemas, es definitiva mientras que para otros presenta un incremento final.<sup>7</sup>
- **Isoterma tipo II:** Al igual que la isoterma tipo I, esta es cóncava al eje de presión relativa a presiones bajas, y convexa a presiones cercanas a las de saturación. Sin embargo, a diferencia de la primera, se presenta un incremento intermedio casi lineal.
- **Isoterma tipo III:** Esta isoterma se caracteriza por la presencia de fuerzas de cohesión fuertes entre las moléculas adsorbidas (adsorbato – adsorbato) e interacciones débiles adsorbato-adsorbente (sólido-gas o sólido-líquido), factores que se observan en el comportamiento convexo a lo largo del intervalo de presiones.
- **Isoterma tipo IV:** Está asociada comúnmente con adsorbentes mesoporosos. En la región de bajas presiones presenta la misma estructura que la isoterma tipo II, pero tiende a nivelarse a presiones altas.

---

<sup>7</sup> Martínez Oscar Mauricio. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. Proyecto de maestría. UN. 2012.

- **Isoterma tipo V:** Esta isoterma presenta un comportamiento similar a la isoterma tipo III para las presiones bajas, pero tiende a nivelarse a presiones relativas altas. Al igual que en la isoterma tipo IV se observa el fenómeno de histéresis. Suele darse en sólidos microporosos en los que se da la formación de multicapas.
- **Isoterma tipo VI:** También llamada isoterma por pasos, se presenta en sistemas muy especiales y es de interés fundamentalmente teórico. Su comportamiento se asocia con una adsorción capa por capa en una superficie de elevada uniformidad. La curvatura de los pasos es dependiente del sistema y de la temperatura.<sup>8</sup>

**Figura 10. Clasificación de las isotermas de adsorción**



**Fuente:** Grupo de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC (1999)

<sup>8</sup> Martínez Oscar Mauricio. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. Proyecto de maestría. UN. 2012.

## 1.4 ZEOLITAS

Las zeolitas han sido probadas y reconocidas como los materiales naturales más eficientes para el mejoramiento de suelos, control de olores, tratamiento de aguas, entre otros usos, siendo además un mineral completamente amigable con la naturaleza.<sup>9</sup>

La zeolita es un mineral de origen volcánico cuyas características lo hacen muy importante en la actualidad. Su estabilidad, capacidad de intercambio iónico y absorción de agua, así como su fácil extracción y transporte lo hacen muy útil. Las propiedades de la zeolita lo hacen un sustituto excelente en varios usos. No se altera, es químicamente inocuo, no contamina y es limpio.

Las aguas tratadas con zeolitas requieren de muchos menos químicos en su tratamiento, el proceso es más económico, sencillo y fácil de controlar, la calidad general del agua mejora visiblemente, comparado con los métodos tradicionales. Los desechos líquidos y sólidos tratados con zeolita pierden sus elementos contaminantes y afectan menos su interacción con la naturaleza, mejorando su capacidad de ser reciclados e incorporados a procesos productivos.

**1.4.1 Origen de las zeolitas.** Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados originados por fenómenos geológicos de transformación como resultado de una reacción con aguas alcalinas de cenizas volcánicas depositadas en lagos y mares someros.

### ¿Cómo son y cómo actúan?

Las zeolitas muestran una estructura de poros y canales, semejante a un panal de abejas. Los poros son tan pequeños que sólo un gramo del producto tiene un área

---

<sup>9</sup> Rodríguez Rafael. Zeolitas alternativa de eficiencia y ecología GMTerra Ltda Ecoterra Inc. 2002.

equivalente de 40 metros cuadrados. Además, por las características eléctricas de los átomos, tiene una alta capacidad de intercambio catiónico, lo que le permite absorber y adsorber diversos tipos de iones y moléculas, entre ellos agua, que liberará cuando sea necesario.

Las zeolitas son capaces de absorber hasta 30% de su peso seco en gases, tales como nitrógeno y amonio, más de 70% en el agua, y hasta 90% de ciertos hidrocarburos.

Las propiedades físicas y químicas las han hecho útiles en muchas aplicaciones en agricultura, pecuaria, tratamiento de aguas, retención de olores, separación de gases, entre otras muchas aplicaciones.<sup>10</sup>

---

<sup>10</sup> Rodríguez Rafael. Zeolitas alternativa de eficiencia y ecología GMTerra Ltda Ecoterra Inc. 2002.

## 2. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental es de gran importancia a la hora de realizar un análisis experimental, ya que permite optimizar la información que se genera acerca de los productos en la remoción de crudo a condiciones específicas, que se hacen con el objeto de medir el cambio en una o varias de las variables que se presentan dentro del proceso.

En el experimento se realizan una serie de pruebas de laboratorio para la implementación de la zeolita como agente adsorbedor y se lleva a cabo la experimentación utilizando zeolita natural y zeolita modificada impregnada con residuo de refinería al 2% y al 4%.

### 2.1 SELECCIÓN DE LOS FACTORES

El porcentaje de remoción de crudo depende de varios factores que pueden influir al momento de variar los parámetros correspondientes al proceso de adsorción. En la metodología es importante definir los factores que serán analizados, teniendo en disposición un producto que será modificado para la remoción de crudo, aplicado a diferentes concentraciones.

**2.1.1 Variables independientes.** Las variables independientes presentan diversas posibilidades, lo que indica que se evalúan una serie de niveles para cada uno de los factores (Ver tabla 1).

- Concentración de crudo (ppm)
- Dosificación de material (gramos)
- Producto

**Tabla 1. Niveles de los factores**

FACTOR	NIVELES
Concentración de crudo	4
Producto	3
Dosificación de material	3

Se implementan tres productos para la realización del proyecto (Ze, Ze/2VR, Ze/4VR) y se evalúan en cuatro concentraciones diferentes, la dosificación varía con la cantidad de material añadido a cada solución para realizar el experimento. El tiempo de contacto dentro del experimento depende del punto en el cual se alcance la concentración en el equilibrio ( $C_e$ ).

**2.1.2 Variables de bloqueo.** Al momento de realizar el análisis correspondiente, es necesario tener en cuenta algunas variables que influyen en los resultados que se esperan obtener, por tal motivo se controlan algunas de ellas, para asegurarse de que los datos obtenidos solo estén en función de las variables independientes. Las variables de bloqueo son:

- **Temperatura y presión:** Las pruebas se realizan a condiciones de temperatura y presión ambiente, ya que son las condiciones a las que generalmente el agua de producción esta almacenada. Se busca tener el ambiente más propicio para que las pruebas de laboratorio estén a escala industrial.

**2.1.3 Variable dependiente.** Ya que el objetivo del proyecto es evaluar técnicamente la capacidad de remoción de crudo en las aguas de producción, la variable dependiente es el porcentaje de remoción de hidrocarburo.

## 2.2 TIPO DE DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental permite valorar la influencia de las variables en la remoción de crudo, las variables correspondientes al diseño son la concentración de crudo, la cantidad de dosificación de adsorbato y los productos utilizados para llevar a cabo el proyecto. El desarrollo de las pruebas se establece en un diseño factorial completamente al azar de tres factores, dos con tres niveles y uno con cuatro niveles sin repeticiones por tratamiento. De los tres factores, dos corresponden a factores cuantitativos (la concentración de crudo y la cantidad de dosificación de adsorbato) y uno corresponde a un factor cualitativo (productos utilizados). Dentro del diseño se establecen 36 pruebas de laboratorio, donde se evalúan 12 pruebas para cada producto valorado, es decir 12 pruebas que corresponden a la  $Z_e$ , 12 que corresponden a la  $Z_e/2VR$  y 12 que corresponden a la  $Z_e/4VR$ .

## 2.3 FASE EXPERIMENTAL

El diseño experimental permite establecer un modelo de experimentos que muestra un seguimiento de cada prueba en función de las variables establecidas anteriormente (Ver tabla 2). El esquema del diseño experimental se observa en la tabla 3.

**Tabla 2. Análisis del modelo**

Análisis del modelo		
Factor 1	Productos	$Z_e$
		$Z_e/2VR$
		$Z_e/4VR$
Factor 2	Concentración	C1
		C2
		C3
		C4
Factor 3	Dosificación de material	D1
		D2
		D3

**Tabla 3. Esquema del diseño experimental**

ESQUEMA DEL DISEÑO EXPERIMENTAL		CONCENTRACIÓN(ppm)	PRODUCTOS		
			Ze	Ze/2VR	Ze/4VR
DOSIFICACIÓN DE MATERIAL(mg)	D1	C1	$Ze * D1 * C1$	$Ze/2VR * D1 * C1$	$Ze/4VR * D1 * C1$
		C2	$Ze * D1 * C2$	$Ze/2VR * D1 * C2$	$Ze/4VR * D1 * C2$
		C3	$Ze * D1 * C3$	$Ze/2VR * D1 * C3$	$Ze/4VR * D1 * C3$
		C4	$Ze * D1 * C4$	$Ze/2VR * D1 * C4$	$Ze/4VR * D1 * C4$
	D2	C1	$Ze * D2 * C1$	$Ze/2VR * D2 * C1$	$Ze/4VR * D2 * C1$
		C2	$Ze * D2 * C2$	$Ze/2VR * D2 * C2$	$Ze/4VR * D2 * C2$
		C3	$Ze * D2 * C3$	$Ze/2VR * D2 * C3$	$Ze/4VR * D2 * C3$
		C4	$Ze * D2 * C4$	$Ze/2VR * D2 * C4$	$Ze/4VR * D2 * C4$
	D3	C1	$Ze * D3 * C1$	$Ze/2VR * D3 * C1$	$Ze/4VR * D3 * C1$
		C2	$Ze * D3 * C2$	$Ze/2VR * D3 * C2$	$Ze/4VR * D3 * C2$
		C3	$Ze * D3 * C3$	$Ze/2VR * D3 * C3$	$Ze/4VR * D3 * C3$
		C4	$Ze * D3 * C4$	$Ze/2VR * D3 * C4$	$Ze/4VR * D3 * C4$

**2.3.1 Materiales y reactivos.** A la hora de realizar el proyecto se necesitan ciertos instrumentos y materiales (Ver figura 11) que permitan tener una mejor medida de cada de una de las pruebas que se realizan dentro del experimento. Los equipos y materiales a utilizar se ven en la siguiente tabla.

**Tabla 4. Instrumentos y materiales**

Materiales y equipos	Cantidad
Beaker 1 L	1
Batidora Hamilton	1
Beaker 25 ml	5
Balanza	1
Microscopio	1
Espectrofotómetro	1
Celdas Para Espectrofotómetro	2
Vidrio De Reloj	2
Horno	1
Mufla	1
Cronometro	1
Planchas De Agitación	4
Agitadores Magnéticos	4

**Figura 11. Equipos y materiales de laboratorio**



También se requieren algunas sustancias y reactivos (Ver figura 12) necesarios para llevar a cabo las pruebas de laboratorio. Todos estos productos fueron suministrados por el codirector del proyecto Farid Bernardo Cortes Correa y la zeolita fue suministrada por la empresa Zeocol.

Reactivos utilizados:

- Zeolita
- Tolueno
- Crudo ligero de 35° API
- Agua desionizada
- Residuo de refinería ( 6% contenido asfáltenos)

**Figura 12. Sustancias y reactivos**



**2.3.2 preparación de las emulsiones O/W.** Las emulsiones tienen como objetivo simular el agua de producción y son preparadas en el laboratorio utilizando agua desionizada y un crudo de 35° API. Se prepara una emulsión con una concentración de 1500 ppm y para ello se toman 500 ml de agua desionizada y 0.75 g de crudo.

$$ppm = \frac{mg \text{ de crudo}}{L \text{ de solución}} \quad (1)$$

$$\frac{750 \text{ mg de crudo}}{0.5 \text{ L de agua desionizada}} = 1500 \text{ ppm}$$

El agua y el crudo se mezclan en la batidora Hamilton durante un tiempo determinado, hasta que la mezcla se torne completamente homogénea (Ver figura 13). Luego de tener la mezcla preparada, se lleva un control durante 15 días para que la emulsión se estabilice. Para verificar que la emulsión este estable se tienen en cuenta tres parámetros (la absorbancia, la longitud de onda y el tamaño de gota).

**Figura 13. Emulsión O/W**



La absorbancia, la longitud de onda y el tamaño de gota se miden cada tres días para verificar si los valores son constantes y si el tamaño de gota es uniforme. La absorbancia y la longitud de onda se miden en el espectrofotómetro tomando una muestra de 3ml de emulsión y cuando los valores se estabilizan presentan un determinado valor (en este caso los valores que se obtuvieron fueron 0.248 y 295nm respectivamente). También se toma una muestra de emulsión que es

llevada a un microscopio para verificar que el tamaño de gota este completamente uniforme.

Cada dos días se remueve nata de la emulsión utilizando un papel filtro. El papel filtro se lleva a un horno para remover el agua y es pesado antes y después para conocer el valor exacto de crudo removido (Ver figura 14). Al cabo de los 15 días y cuando la emulsión está completamente estable se remueve cierta cantidad de crudo y agua (en este caso se removieron un total de 250 mg de crudo y se perdieron 20 ml de agua). Finalmente, se toma una nueva medida de la concentración.

**Figura 14. Papel filtro con crudo removido**



Se establecen las condiciones iniciales de crudo y agua y se toman los valores finales para hallar la nueva concentración de la emulsión.

$$\begin{aligned} \text{crudo inicial} &= 750 \text{ mg} \\ \text{crudo removido} &= 250 \text{ mg} \\ \text{nueva cantidad de crudo} &= \text{crudo inicial} - \text{crudo removido} \quad (2) \\ \text{nueva cantidad de crudo} &= 750 \text{ mg} - 250 \text{ mg} = 500 \text{ mg} \\ \text{agua inicial} &= 0.5 \text{ L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{agua removida} &= 0.02 \text{ L} \\
 \text{agua final} &= \text{agua inicial} - \text{agua removida} \\
 \text{agua final} &= 0.5\text{L} - 0.02\text{L} = 0.48\text{L}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

La nueva concentración de la emulsión se halla con la ecuación 1.

$$\frac{500 \text{ mg de crudo}}{0.48 \text{ L de agua desionizada}} = 1040 \text{ ppm}$$

Para efectos de cálculo durante las pruebas de laboratorio se estableció que la concentración sería de 1000 ppm.

**2.3.3 Preparación de la zeolita.** Además de trabajar con zeolita natural, se trabaja con zeolita modificada impregnada con VR al 2% y al 4%, con el fin de volver el material más hidrofóbico y mejorar la capacidad adsorptiva de la zeolita, además de favorecer la cinética de adsorción.

Se pesan 20 gramos de zeolita natural y son secados a 120°C durante 2 horas dentro de una mufla para retirar toda la humedad del material, luego en un vidrio de reloj se agregan 6 gramos del material secado y por aparte se prepara una solución con 4 ml de tolueno y 0.12 gramos de residuo de refinería, los 0.12 gramos equivalen al 2% de los 6 gramos del material. La solución se añade mediante una técnica de goteo al material quedando completamente homogéneo. Después el material es llevado de nuevo a la mufla y se seca a 120°C durante 8 horas. El mismo procedimiento se realiza para preparar la zeolita impregnada al 4%, solo que en vez de añadir 0.12 gramos de residuo de refinería se añaden 0.24 gramos.

## 2.4 PRUEBAS DE LABORATORIO

Las pruebas de laboratorio se realizan a temperatura ambiente y los experimentos son hechos a diferentes concentraciones de crudo de 400, 600, 800 y 1000 ppm. Las concentraciones de 400, 600 y 800 ppm se preparan por diluciones a partir de la concentración inicial de 1000 ppm mediante la siguiente ecuación.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (4)$$

Donde

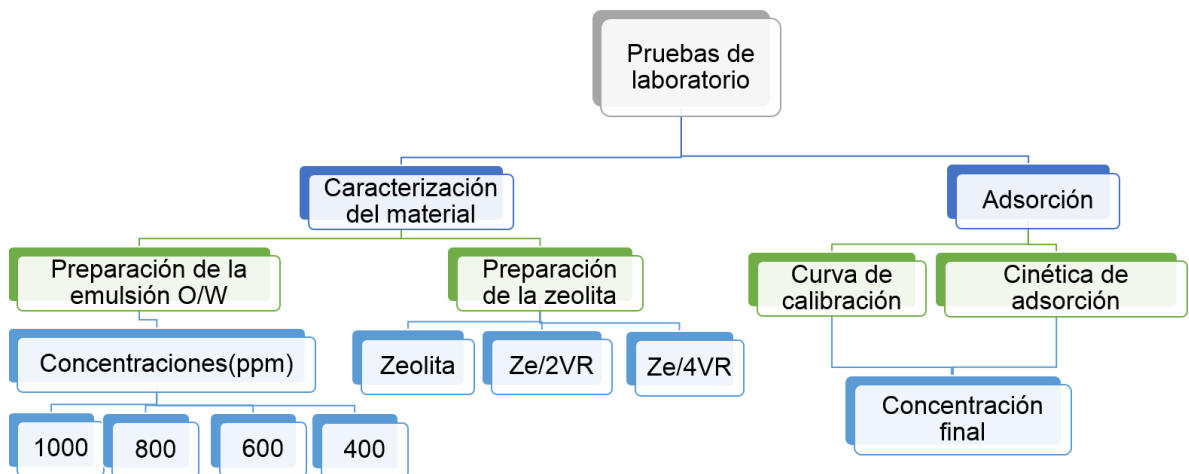
C1: es la concentración inicial de crudo

C2: es la concentración final de crudo

V1: es el volumen inicial de la emulsión

V2: es el volumen final de la emulsión

**Figura 15. Pruebas de laboratorio**



Las pruebas se realizan en cuatro beakers de 25 ml cada uno, utilizando 10 ml de emulsión con cada concentración por cada 10, 20 y 40 mg de zeolita (dosificación del material) respectivamente. Además de trabajar con intervalos de 20 minutos para tomar las medidas. De estos 20 minutos; 5 corresponden a la agitación y 15 minutos al reposo.

**2.4.1 Desarrollo del experimento con zeolita natural.** Se preparan las diluciones para obtener las concentraciones de 400, 600 y 800 ppm a partir de la concentración inicial de 1000 ppm utilizando la ecuación 4 y teniendo en cuenta que la prueba se realiza con 10 ml de solución, se establecen las proporciones de volumen de solución madre y volumen de agua desionizada que se deben añadir para ajustar la concentración a cada valor (Ver tabla 5).

**Tabla 5. Preparación de las soluciones para la Ze**

Concentración(ppm)	Volumen solución madre(ml)	Volumen agua(ml)
1000	10	-
800	8	2
600	6	4
400	4	6
200	2	8

Se realiza una curva de calibración de absorbancia contra concentración de crudo usando las soluciones a diferentes concentraciones, utilizando el espectrofotómetro Genesys 10S.

Para realizar la curva de calibración se toma una muestra de 3 ml de solución que es puesta en la celda y una muestra de 3 ml de agua desionizada como base, las celdas son puestas dentro del espectrofotómetro que es programado para trabajar con un longitud de onda de 295 nm (Ver figura 15). La concentración de 200 ppm

se añade para tener un valor extra a la hora de realizar la curva de calibración de absorbancia contra concentración de crudo.

**Figura 16. Espectrofotómetro y celdas**



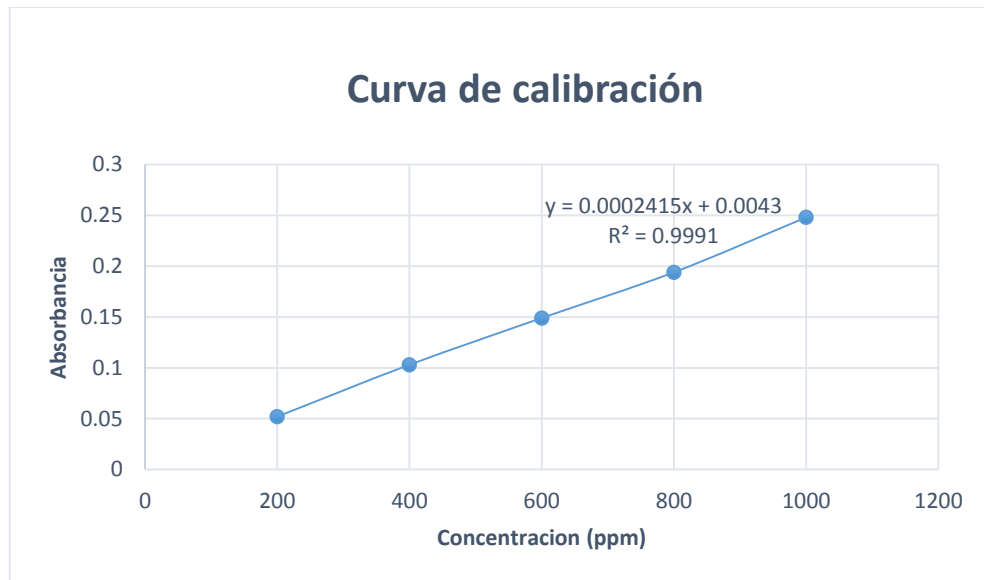
La muestra base es puesta en el blanco y la muestra con la solución es puesta en 1, se calibra el espectrofotómetro y se obtienen los siguientes valores de absorbancia para cada concentración (Ver tabla 6).

**Tabla 6. Datos de la curva de calibración para Ze**

Concentración(ppm)	Absorbancia
1000	0.248
800	0.194
600	0.149
400	0.103
200	0.052

Con los valores se construye una curva de calibración de absorbancia vs concentración indicada en la siguiente gráfica.

**Gráfica 1. Curva de calibración de la Ze**



Luego de tener la curva de calibración, a cada solución de 10 ml se le agrega una cantidad de 10 mg de zeolita, trabajando solo con las concentraciones de 400, 600, 800 y 1000 ppm. Las emulsiones son agitadas durante 5 minutos en las planchas de agitación y se dejan en reposo durante 15 minutos (Ver figura 16).

**Figura 17. Planchas de agitación**



Al cabo de este tiempo se toma una medida de cada solución que es llevada al espectrofotómetro para tomar su respectivo valor de la absorbancia, y este procedimiento se sigue repitiendo hasta el momento de llegar al punto de equilibrio, que es el punto en el cual la absorbancia se mantiene constante.

A la hora de realizar el experimento añadiendo 10 mg y 20 mg de dosificación de material se observó que a medida que pasaba el tiempo de la prueba, la absorbancia no disminuía, si no que aumentaba y se plantearon una serie de hipótesis acerca de este problema, llegándose a la conclusión de que el material era demasiado hidrofílico y presentaba un estado coloidal, por tal motivo cuando se tomaba una muestra había mucho material suspendido y esto provocaba que las medidas se elevaran y mostraran un incremento de la absorbancia. Para solucionar este problema se probó aumentando el tiempo de reposo a 20 y 40 minutos para darle más tiempo al material de que precipitara, pero esto no dio resultado. Cuando se aumentó la cantidad de material añadido a 40 mg manteniendo el tiempo de reposo en 20 minutos, los valores de la absorbancia comenzaron a disminuir, esto se dio debido al aumento significativo de material, que ayudo a la precipitación de este, indicando que la precipitación del material no depende del tiempo de reposo, si no de la cantidad de material añadido. Por lo tanto, los datos obtenidos en la realización de la prueba con zeolita natural solo corresponden al experimento realizado con una dosificación de material añadido de 40 mg.

La concentración en el equilibrio se alcanza a los 150 minutos de haber comenzado la prueba. A continuación se muestra una tabla con los datos obtenidos de la prueba.

**Tabla 7. Cinética de adsorción para la Ze con una dosificación de material de 40 mg**

t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.248	0.194	0.149	0.103
25	0.201	0.163	0.131	0.094
50	0.172	0.138	0.109	0.079
75	0.133	0.102	0.087	0.051
100	0.082	0.067	0.048	0.029
125	0.046	0.039	0.029	0.016
150	0.047	0.04	0.029	0.017

**2.4.2 Desarrollo del experimento con zeolita modificada al 2 y al 4%.** La impregnación de la zeolita con VR le da propiedades hidrofóbicas al material, además de tener una mayor afinidad con el crudo. Al realizar estos experimentos no se presentan los mismos problemas que los que se presentan con la zeolita natural, por lo tanto se establece la cinética de adsorción para todas las pruebas realizadas. En este caso también se establecen las proporciones de volumen de solución madre y volumen de agua desionizada que se debe añadir para ajustar la concentración a cada valor (Ver tabla 8).

**Tabla 8. Preparación de las soluciones para la Ze/2VR y Ze/4VR**

Concentración(ppm)	Volumen solución madre(ml)	Volumen agua(ml)
1000	10	-
800	8	2
600	6	4
400	4	6
200	2	8

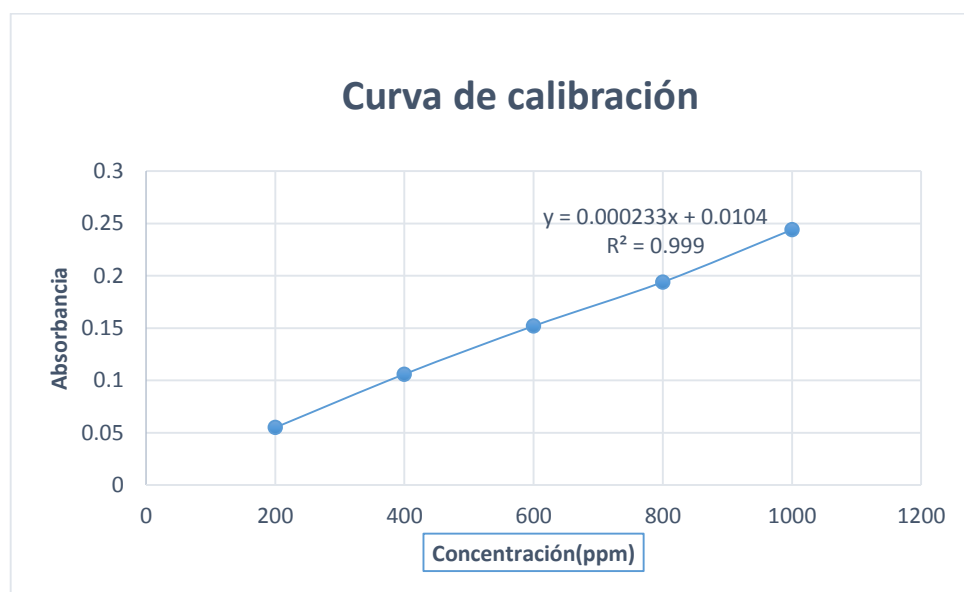
El procedimiento para realizar la curva de calibración y la cinética de adsorción con la zeolita modificada es el mismo que se explicó anteriormente con la zeolita natural. En este caso se establecen las curvas de calibración y se realizan los 3 procedimientos para la cinética de adsorción utilizando las 4 concentraciones iniciales. Cada procedimiento se realiza con los 10 ml de solución, pero se añaden 10, 20 y 40 mg de material impregnado al 2 y al 4%. Los datos obtenidos son los siguientes.

➤ **Curva de calibración y cinética de adsorción para la Ze/2VR**

**Tabla 9. Datos de la curva de la calibración Ze/2VR**

Concentración(ppm)	Absorbancia
1000	0.244
800	0.194
600	0.152
400	0.106
200	0.055

**Grafica 2. Curva de calibración Ze/2VR**



**Tabla 10. Cinética de adsorción de Ze/2VR con una dosificación de material de 10 mg**

t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.244	0.194	0.152	0.106
20	0.195	0.168	0.141	0.098
40	0.169	0.144	0.12	0.081
60	0.129	0.117	0.096	0.056
80	0.089	0.068	0.054	0.038
100	0.046	0.036	0.028	0.02
120	0.047	0.037	0.028	0.021

**Tabla 11. Cinética de adsorción de Ze/2VR con una dosificación de material de 20 mg**

t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.244	0.194	0.152	0.106
20	0.190	0.162	0.137	0.095
40	0.164	0.140	0.118	0.078
60	0.125	0.113	0.091	0.053
80	0.084	0.063	0.052	0.034
100	0.045	0.034	0.025	0.02
120	0.045	0.035	0.026	0.02

**Tabla 12. Cinética de adsorción de Ze/2VR con una dosificación de material de 40 mg**

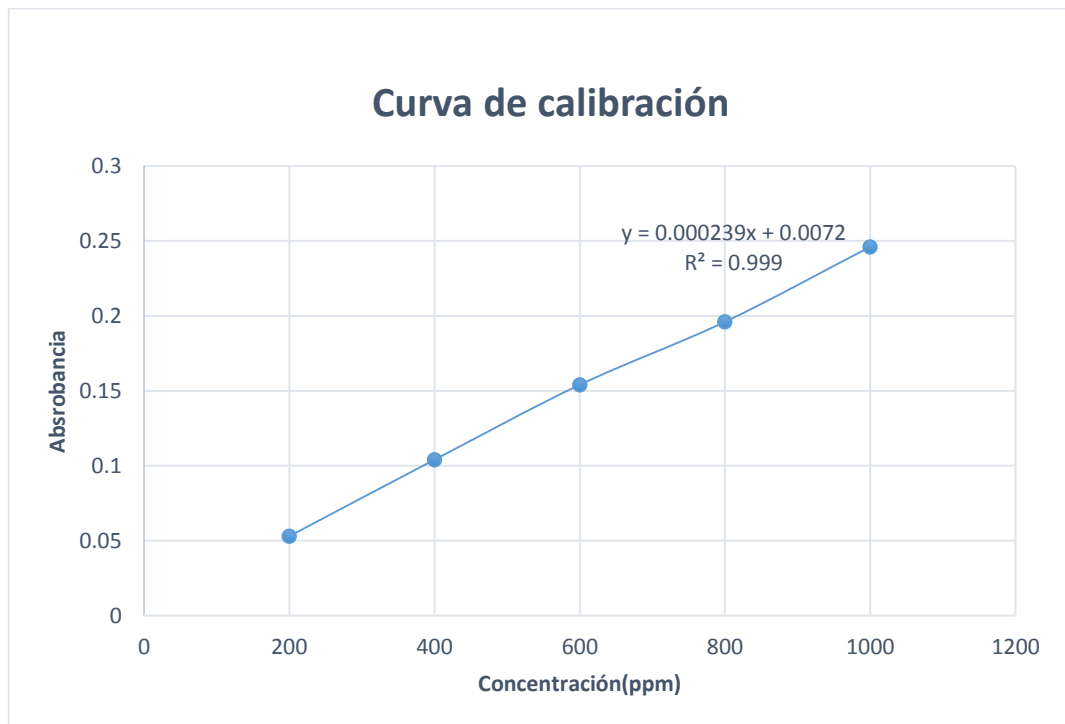
t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.244	0.194	0.152	0.106
20	0.187	0.158	0.134	0.091
40	0.161	0.137	0.114	0.074
60	0.121	0.11	0.087	0.05
80	0.08	0.061	0.049	0.031
100	0.042	0.032	0.023	0.018
120	0.043	0.032	0.024	0.019

➤ **Curva de calibración y cinética de adsorción para la Ze/4VR**

**Tabla 13. Datos de la curva de la calibración Ze/4VR**

Concentración(ppm)	absorbancia
1000	0.246
800	0.196
600	0.154
400	0.104
200	0.053

**Grafica 3. Curva de calibración Ze/4VR**



**Tabla 14. Cinética de adsorción de Ze/4VR con una dosificación de material de 10 mg**

t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.246	0.196	0.154	0.104
20	0.194	0.151	0.138	0.095
40	0.167	0.139	0.118	0.074
60	0.118	0.109	0.084	0.053
80	0.069	0.073	0.045	0.038
100	0.036	0.027	0.021	0.015
120	0.037	0.028	0.021	0.016

**Tabla 15. Cinética de adsorción de Ze/4VR con una dosificación de material de 20 mg**

t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.246	0.196	0.154	0.104
20	0.191	0.148	0.134	0.092
40	0.163	0.136	0.114	0.071
60	0.114	0.105	0.081	0.05
80	0.064	0.066	0.041	0.034
100	0.033	0.026	0.019	0.014
120	0.034	0.026	0.02	0.015

**Tabla 16. Cinética de adsorción de Ze/4VR con una dosificación de material de 40 mg**

t(minutos)	Absorbancia			
	1000	800	600	400
0	0.246	0.196	0.154	0.104
20	0.187	0.145	0.132	0.088
40	0.16	0.132	0.111	0.067
60	0.111	0.101	0.078	0.047
80	0.06	0.062	0.037	0.031
100	0.031	0.024	0.017	0.014
120	0.032	0.024	0.018	0.014

Aunque los tres adsorbentes valorados trabajan con las mismas concentraciones y su medida en el espectrofotómetro es la misma, los valores de la curva de calibración varían entre uno y otro por muy poco, esto se da debido a que las pruebas se realizaron en días diferentes y los datos arrojados por el espectrofotómetro cambian de un día para otro al ser un equipo automatizado, pero se podría trabajar con la misma curva de calibración para los 3 adsorbentes valorados.

### 3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis de las pruebas realizadas, con el objetivo de cuantificar la remoción de crudo y validar los datos experimentales con los teóricos.

#### 3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Anteriormente se plantearon las curvas de calibración para cada adsorbente valorado, además de construirse una tabla con los datos obtenidos de la cinética, que muestran el cambio de la absorbancia con respecto al tiempo para cada una de las cuatro concentraciones. Con los datos obtenidos de la cinética y la ecuación de la curva de calibración se hallan los valores correspondientes de la concentración con respecto a la absorbancia.

**3.1.1 Porcentaje de remoción de crudo.** La ecuación de la curva de calibración de cada material sale de las gráficas 1, 2 y 3 mencionadas anteriormente y se ajusta a un modelo lineal  $y = ax + b$  y por medio de una regresión se sacan los valores correspondientes de  $a$  y  $b$ . La ecuación de la recta sirve para determinar el cambio de la concentración con respecto al tiempo para cada una de las 4 concentraciones. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los 3 adsorbentes valorados ( $Z_e$ ,  $Z_e/2VR$ ,  $Z_e/4VR$ ).

➤ **Ecuación de la curva de calibración de la  $Z_e$**

$$y = 0.0002415x + 0.0043$$

➤ **Ecuación de la curva de calibración de la Ze/2VR**

$$y = 0.000233x + 0.0104$$

➤ **Ecuación de la curva de calibración de la Ze/4VR**

$$y = 0.000239x + 0.0072$$

Los valores de **x** corresponden a la concentración y los de **y** corresponden a la absorbancia, se despeja el valor de **x** de la ecuación y se halla el valor de la concentración para cada valor de absorbancia. A continuación se muestran una serie de tablas con los valores de la concentración para cada uno de los tres adsorbentes valorados con la dosificación de material utilizada.

**Tabla 17. Concentración con respecto al tiempo de Ze para una dosificación de 40 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
<b>0</b>	0.248	0.194	0.149	0.103	1009.1	785.5	599.2	408.7
<b>25</b>	0.201	0.163	0.131	0.094	814.5	657.1	524.6	371.4
<b>50</b>	0.172	0.138	0.109	0.079	694.4	553.6	433.5	309.3
<b>75</b>	0.133	0.102	0.087	0.051	532.9	404.6	342.4	193.4
<b>100</b>	0.082	0.067	0.048	0.029	321.7	259.6	181.0	102.3
<b>125</b>	0.046	0.039	0.029	0.016	172.7	143.7	102.3	48.4
<b>150</b>	0.047	0.04	0.029	0.017	176.8	147.8	102.3	52.6

**Tabla 18. Concentración con respecto al tiempo de Ze/2VR para una dosificación de 10 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
0	0.244	0.194	0.152	0.106	1002.6	788.0	607.7	410.3
20	0.195	0.168	0.141	0.098	792.3	676.4	560.5	376.0
40	0.169	0.144	0.12	0.081	680.7	573.4	470.4	303.0
60	0.129	0.117	0.096	0.056	509.0	457.5	367.4	195.7
80	0.089	0.068	0.054	0.038	337.3	247.2	187.1	118.5
100	0.046	0.036	0.028	0.020	152.8	109.9	75.5	41.2
120	0.047	0.037	0.028	0.021	157.1	114.2	75.5	45.5

**Tabla 19. Concentración con respecto al tiempo de Ze/2VR para una dosificación de 20 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
0	0.244	0.194	0.152	0.106	1002.6	788.0	607.7	410.3
20	0.190	0.162	0.137	0.095	770.8	650.6	543.3	363.1
40	0.164	0.14	0.118	0.078	659.2	556.2	461.8	290.1
60	0.125	0.113	0.091	0.053	491.8	440.3	345.9	182.8
80	0.084	0.063	0.052	0.034	315.9	225.8	178.5	101.3
100	0.045	0.034	0.025	0.020	148.5	101.3	62.7	41.2
120	0.045	0.035	0.026	0.020	148.5	105.6	67.0	41.2

**Tabla 20. Concentración con respecto al tiempo de Ze/2VR para una dosificación de 40 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
0	0.244	0.194	0.152	0.106	1002.6	788.0	607.7	410.3
20	0.187	0.158	0.134	0.091	757.9	633.5	530.5	345.9
40	0.161	0.137	0.114	0.074	646.4	543.3	444.6	273.0
60	0.121	0.110	0.087	0.050	474.7	427.5	328.8	170.0
80	0.080	0.061	0.049	0.031	298.7	217.2	165.7	88.4
100	0.042	0.032	0.023	0.018	135.6	92.7	54.1	32.6
120	0.043	0.032	0.024	0.019	139.9	92.7	58.4	36.9

**Tabla 21. Concentración con respecto al tiempo de Ze/4VR para una dosificación de 10 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
0	0.246	0.196	0.154	0.104	999.2	790.0	614.2	405.0
20	0.194	0.151	0.138	0.095	781.6	601.7	547.3	367.4
40	0.167	0.139	0.118	0.074	668.6	551.5	463.6	279.5
60	0.118	0.109	0.084	0.053	463.6	425.9	321.3	191.6
80	0.069	0.073	0.045	0.038	258.6	275.3	158.2	128.9
100	0.036	0.027	0.021	0.015	120.5	82.8	57.7	32.6
120	0.037	0.028	0.021	0.016	124.7	87.0	57.7	36.8

**Tabla 22. Concentración con respecto al tiempo de Ze/4VR para una dosificación de 20 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
0	0.246	0.196	0.154	0.104	999.2	790.0	614.2	405.0
20	0.191	0.148	0.134	0.092	769.0	589.1	530.5	354.8
40	0.163	0.136	0.114	0.071	651.9	538.9	446.9	266.9
60	0.114	0.105	0.081	0.050	446.9	409.2	308.8	179.1
80	0.064	0.066	0.041	0.034	237.7	246.0	141.4	112.1
100	0.033	0.026	0.019	0.014	107.9	78.7	49.4	28.5
120	0.034	0.026	0.020	0.015	112.1	78.7	53.6	32.6

**Tabla 23. Concentración con respecto al tiempo de Ze/4VR para una dosificación de 40 mg de material añadido**

t(minutos)	Absorbancia				Concentración(ppm)			
	1000	800	600	400	1000	800	600	400
0	0.246	0.196	0.154	0.104	999.2	790.0	614.2	405.0
20	0.187	0.145	0.132	0.088	752.3	576.6	522.2	338.1
40	0.160	0.132	0.111	0.067	639.3	522.2	434.3	250.2
60	0.111	0.101	0.078	0.047	434.3	392.5	296.2	166.5
80	0.060	0.062	0.037	0.031	220.9	229.3	124.7	99.6
100	0.031	0.024	0.017	0.014	99.6	70.3	41.0	28.5
120	0.032	0.024	0.018	0.014	103.8	70.3	45.2	28.5

El porcentaje de remoción de crudo se halla con los valores de concentración inicial y la concentración en el equilibrio, los valores de la concentración en el equilibrio son los correspondientes a los hallados con el tiempo en el equilibrio. Para calcular el porcentaje de remoción de crudo se utiliza la siguiente ecuación.

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (5)$$

Donde

%R: es el porcentaje de remoción de crudo

Co: es la concentración inicial de crudo

Ce: es la concentración de crudo en el equilibrio

Los valores del porcentaje de remoción de crudo para cada concentración inicial y con los tres adsorbentes valorados utilizando las diferentes dosificaciones se observan en la siguiente tabla.

**Tabla 24. %Remoción de crudo**

%Remoción de crudo		Concentración(ppm)	Productos		
			Ze	Ze/2VR	Ze/4VR
Dosificación de material(mg)	10 mg	400	-	88.60%	90.80%
		600	-	87.40%	90.40%
		800	-	85.70%	89.10%
		1000	-	84.30%	87.50%

%Remoción de crudo		Concentración(ppm)	Productos		
			Ze	Ze/2VR	Ze/4VR
Dosificación de material(mg)	20 mg	400	-	89.70%	91.90%
		600	-	88.80%	91.10%
		800	-	86.80%	90.20%
		1000	-	85.20%	88.80%
	40 mg	400	86.80%	90.70%	92.90%
		600	82.90%	90.30%	92.50%
		800	82.30%	88.40%	91.20%
		1000	81.50%	86%	89.60%

Los porcentajes de remoción de crudo para la Ze con una dosificación de material de 10 y 20 mg no se encuentran en la tabla, ya que para estos no dieron los resultados de la cinética debido a los problemas que ya se mencionaron anteriormente.

**3.1.2 Isotherma de adsorción.** Adicionalmente al porcentaje de remoción de crudo se halla la cantidad adsorbida de crudo por cada gramo de material añadido. Con este valor y la concentración de crudo en el equilibrio se construye una isoterma de adsorción. Para hallar la cantidad adsorbida de crudo por cada gramo de material añadido se utiliza la siguiente formula.

$$N_{ads} = (C_o - C_e) * \frac{V}{W} \quad (6)$$

Donde

Nads: es la cantidad adsorbida de crudo por cada gramo de material (mg/g)

Co: es la concentración inicial de crudo (mg/L)

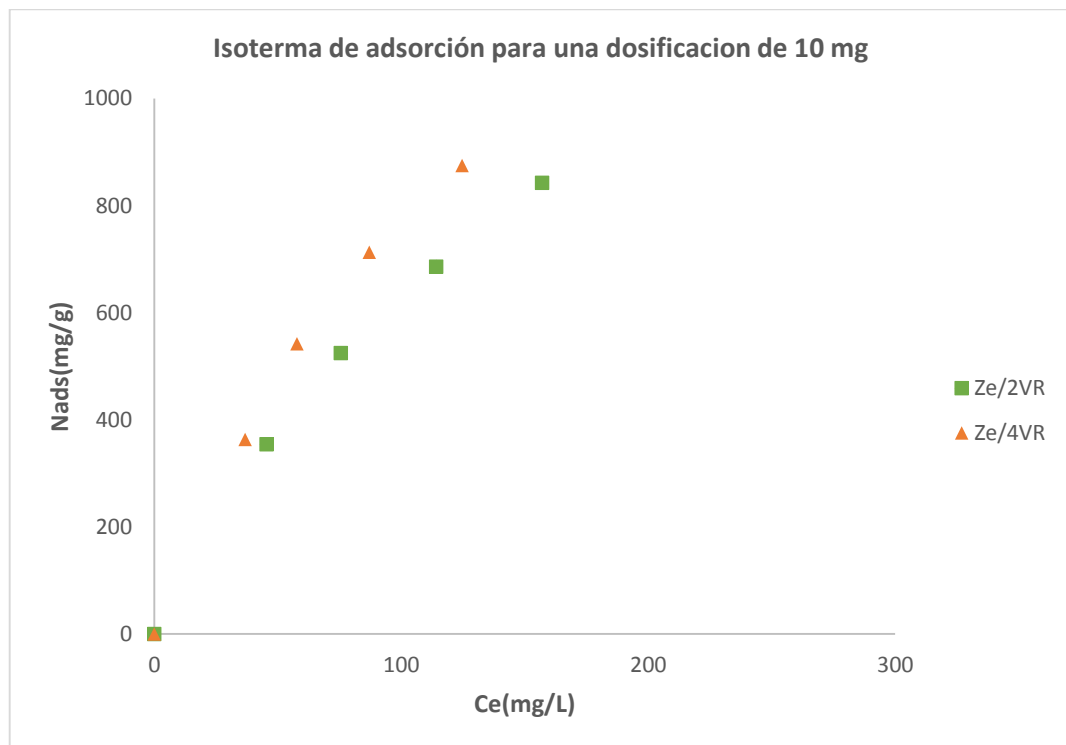
Ce: es la concentración de crudo en el equilibrio (mg/L)

V: es el volumen de la solución (L)

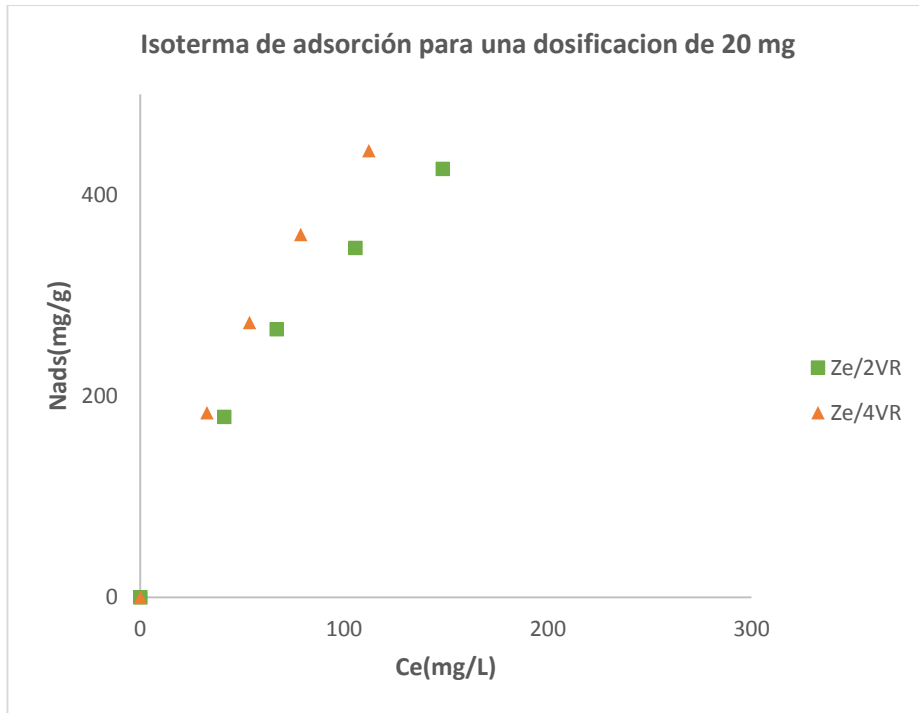
W: es la cantidad de material añadido a la solución (g)

Las isotermas de adsorción están organizadas por la cantidad de material añadido, es decir en una misma grafica de adsorción se muestran los valores de los tres productos valorados en función de la cantidad de material añadido. En las siguientes graficas se observan las isotermas de adsorción.

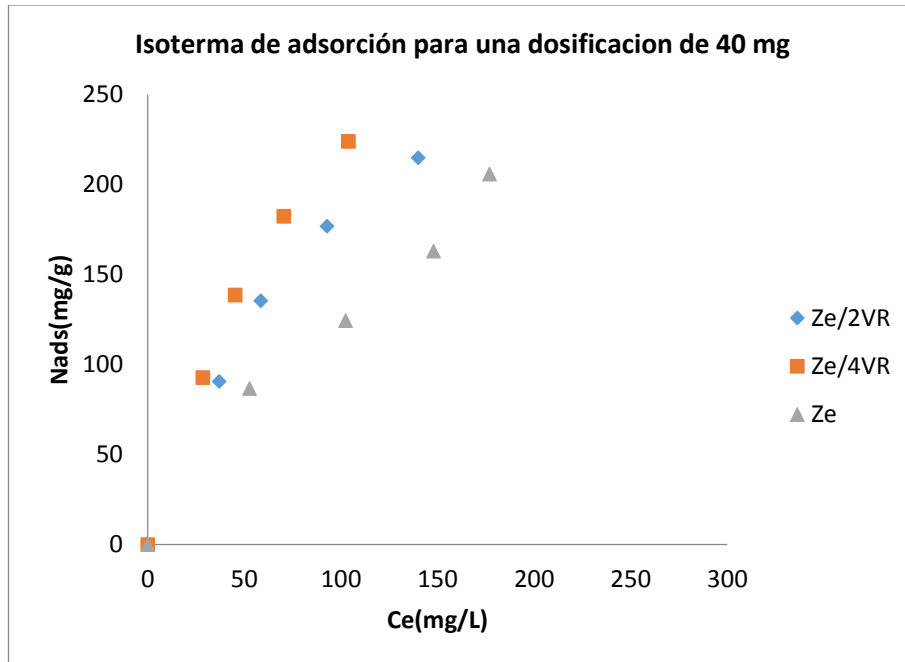
**Grafica 4. Isotherma de adsorción para una cantidad de material añadido de 10 mg**



**Grafica 5. Isoterma de adsorción para una cantidad de material añadido de 20 mg**



**Grafica 6. Isoterma de adsorción para una cantidad de material añadido de 40 mg**



Los datos de Nads para cada concentración en el equilibrio se hayan a partir de los resultados experimentales sin ningún tipo de modelamiento. Los rangos entre las concentraciones iniciales varían entre 400 y 1000 ppm y la concentración de crudo en el equilibrio varía entre 28 y 176 mg/L para una dosificación de material de 40 mg; entre 32 y 148 mg/L para una dosificación de 20 mg y entre 36 y 157 mg/L para una dosificación de 10 mg de material añadido. La máxima cantidad de crudo adsorbido por cada gramo de material añadido fue obtenida con Ze/4VR y con una dosificación de 10 mg con 875 mg/g para una concentración en el equilibrio de 124 mg/L. Para la Ze el máximo porcentaje de remoción de crudo fue de 86% para una concentración inicial de 400 ppm, para la Ze/2VR el máximo porcentaje de remoción de crudo fue de 91% para una concentración inicial de 400 ppm y para la Ze/4VR el máximo porcentaje de remoción de crudo fue de 93% para una concentración inicial de 400 ppm, todos estos valores de remoción se dieron con una dosificación de material de 40 mg. Los máximos porcentajes de remoción de crudo se evidenciaron en las concentraciones más bajas, pero el máximo porcentaje de remoción se dio con la Ze/4VR, esto es una muestra de la alta afinidad de las moléculas de crudo hacia la zeolita modificada y de que entre más este impregnado el material, mayor va a ser el porcentaje de remoción de crudo. Las concentración en el equilibrio para las pruebas realizadas con Ze/2VR y Ze/4VR se alcanzaron a los 120 minutos en intervalos de 20 minutos (5 minutos de agitación y 15 minutos de reposo), media hora antes que con Ze, lo que indica una mejora en la cinética de adsorción y en la capacidad adsortiva del material al ser modificado. Aunque los valores de porcentaje de remoción de crudo son mayores cuando se añaden 40 mg de material, los resultados son mejores cuando se añaden 10 mg de material, ya que el porcentaje de remoción de crudo es muy similar y se logran con una cuarta parte de la dosificación, lo que indica una mayor remoción de crudo por cada gramo de material añadido.

## 3.2 AJUSTE DE LOS DATOS DE ADSORCIÓN A PARTIR DE MODELOS

Los resultados experimentales se ajustan a los modelos de Freundlich y de Langmuir que describen las ecuaciones de adsorción. Estos modelos son empleados para verificar la coincidencia de los datos experimentales. Se utiliza el software datafit para hacer los ajustes del modelo y obtener los valores teóricos del experimento.

**3.2.1 Modelo de Freundlich.** El modelo de Freundlich describe la ecuación de adsorción en 1906 y asume que ésta ocurre en lugares con niveles de energía no uniformes (Freundlich, 1906). La ecuación propuesta por Freundlich para el proceso de adsorción es la siguiente.<sup>11</sup>

$$N_{ads} = K_F C_E^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (7)$$

Donde:

$K_F$  : es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción [(mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>]

$N_{ads}$ : es la cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g)

$1/n$ : es el factor de intensidad de adsorción

$C_e$ : es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución (mg/L).

---

<sup>11</sup> Cortés Farid, Martínez Maricely, Franco Camilo. Tratamiento de agua basado en la adsorción de crudo en nanopartículas. 2013.

**3.2.2 Modelo de Langmuir.** En 1916, Langmuir propuso otro modelo de adsorción. Esta isoterma fue basada en la adsorción en una superficie homogénea con niveles uniformes de energía (Langmuir, 1916). La ecuación de Langmuir es la siguiente.<sup>12</sup>

$$N_{ads} = N_{ads_{max}} \left( \frac{K_L C_E}{1 + K_L C_E} \right) \quad (8)$$

Donde

$N_{ads_{max}}$ : es la máxima cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente para completar la monocapa (mg/g)

$N_{ads}$ : es la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente (mg/g).

$K_L$ : es la constante de equilibrio de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios de unión (L/mg).

Como se mencionaba anteriormente se hace uso del software datafit para hacer el ajuste de los modelos con los datos experimentales. Se toman los datos de la concentración en el equilibrio y el Nads. Los valores de la concentración en el equilibrio no cambian, pero los valores de Nads cambian al realizar el ajuste, dichos cambios corresponden a los datos teóricos.

Ambos modelos se ajustan a cada par de datos y el modelo con mayor  $R^2$  es el utilizado para simular los resultados obtenidos. A continuación se muestran una serie de tablas con todos los parámetros arrojados por el software datafit para cada uno de los modelos y se muestran las gráficas correspondientes comparando los tres adsorbentes valorados en función de la cantidad de material añadido con el modelo que más se ajusta a cada uno.

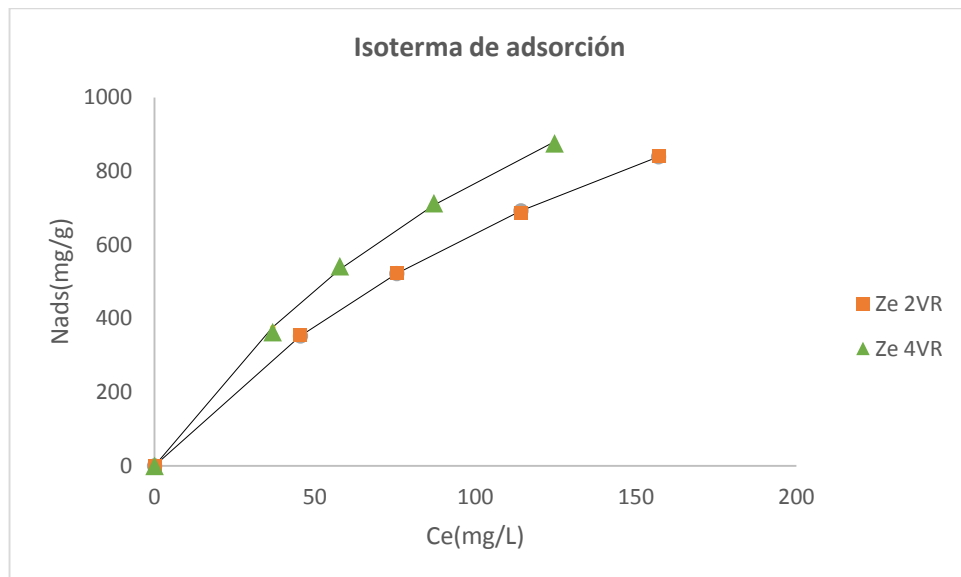
---

<sup>12</sup> Cortés Farid, Martínez Maricely, Franco Camilo. Tratamiento de agua basado en la adsorción de crudo en nanopartículas. 2013.

**Tabla 25. Parámetros de Langmuir y Freundlich para una dosificación de material de 10 mg**

Material	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
	kf	1/n	R2	kl	Nadsmax	R2
Ze/2VR	27.06	0.68	0.9994	0.00494	1920.01	0.9997
Ze/4VR	33.15	0.68	0.997	0.00627	2005.36	0.999

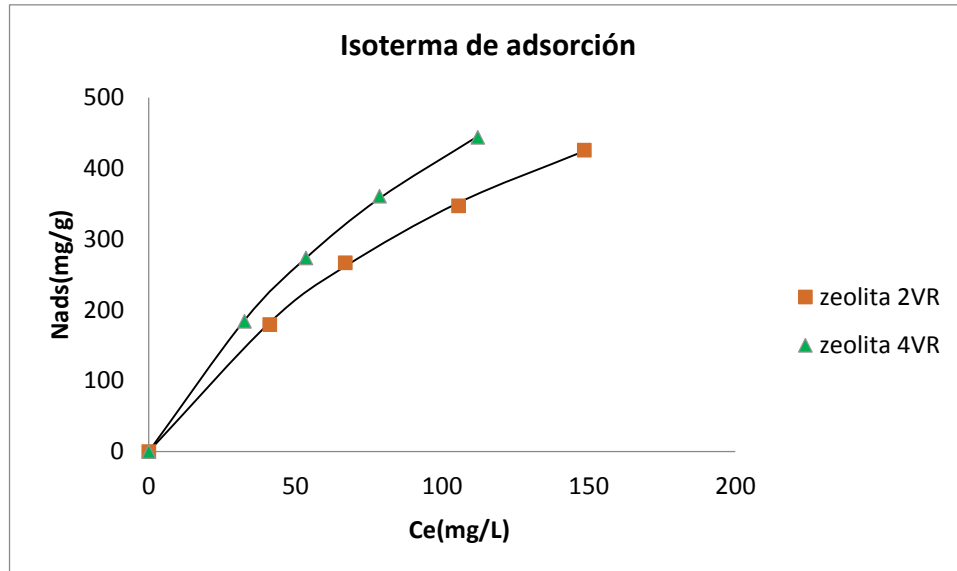
**Grafica 7. Isoterma de adsorción comparando los 3 adsorbentes con una dosificación de 10 mg de material con el modelo que más se ajusta a cada uno**



**Tabla 26. Parámetros de Langmuir y Freundlich para una dosificación de material de 20 mg**

Material	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
	kf	1/n	R2	kl	Nadsmax	R2
Ze/2VR	17.28	0.64	0.998	0.006423	869.36	0.9995
Ze/4VR	17.14	0.69	0.998	0.00657	1049.63	0.9998

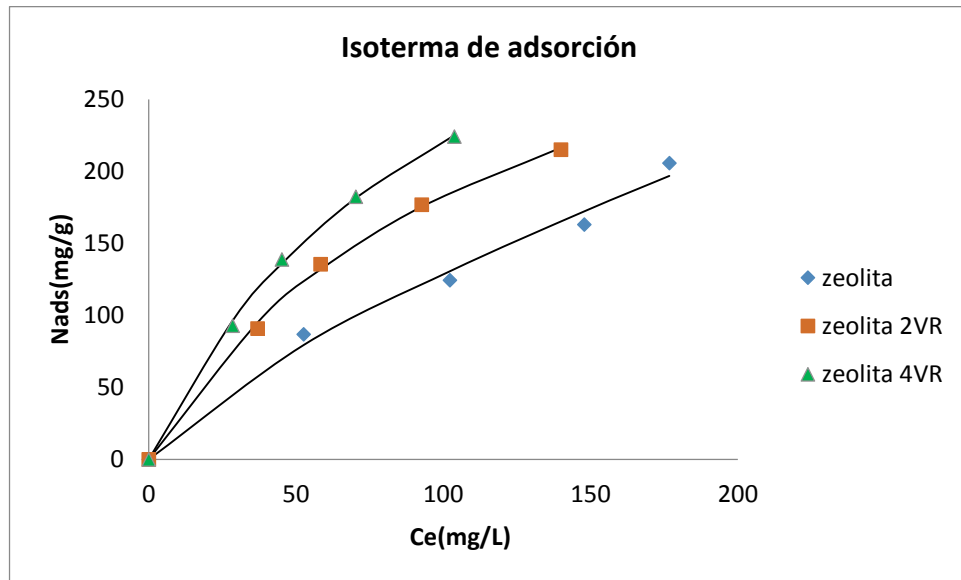
**Grafica 8. Isoterma de adsorción comparando los 3 adsorbentes con una dosificación de 20 mg de material con el modelo que más se ajusta a cada uno**



**Tabla 27. Parámetros de Langmuir y Freundlich para una dosificación de material de 40 mg**

Material	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
	kf	1/n	R2	kl	Nadsmax	R2
Zeolita	4.08	0.75	0.989	0.0027	601.6	0.979
Ze/2VR	11.34	0.6	0.993	0.00845	400	0.998
Ze/4VR	11.73	0.64	0.995	0.0094	455	0.999

**Grafica 9. Isoterma de adsorción comparando los 3 adsorbentes con una dosificación de 40 mg de material con el modelo que más se ajusta a cada uno**



Las isotermas de adsorción obtenidas presentan un comportamiento tipo I. Se observa que el modelo de Freundlich tiene un mejor ajuste a los datos experimentales con la zeolita, lo que indica un fenómeno adsorptivo multicapa y el modelo de Langmuir se ajusta a los datos experimentales con la Ze/2VR y Ze/4VR lo que indica un fenómeno adsorptivo monocapa para estos materiales. Esto muestra que el residuo de refinería no solo mejora la capacidad de adsorción en los materiales, sino que también cambia el fenómeno de adsorción de multicapa a monocapa. Para la Ze/2VR y Ze/4VR ambos modelos se ajustan muy bien, pero el modelo de Langmuir es el que mejor describe su comportamiento, ya que presenta un mayor  $R^2$ .

### 3.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CRUDO CON DATOS ENCONTRADOS EN LA LITERATURA

Los resultados encontrados en la literatura fueron pruebas realizadas con nanopartículas de sílice y zeolita 13X, los experimentos de adsorción se trabajaron a temperatura ambiente y el material también fue modificado con residuo de refinería, las isothermas fueron realizadas a partir de una concentración madre de 2000 ppm que fue realizada con un crudo ligero muerto de 35° API y de ella se diluyeron concentraciones de 200, 500, 800, 1500 ppm de solución teniendo así una emulsión crudo/agua, tomaron como blanco de referencia el agua y la cantidad de adsorbente añadido fue 100 mg por cada 10 ml de emulsión, es decir, se tuvo una relación 1 a 10. A diferencia de nuestro proyecto que manejo relaciones de 1/1, 1/2 y 1/4. Los procesos de preparación del material y realización de las pruebas fueron iguales a la de este proyecto y las isothermas también fueron ajustadas a los modelos de Freundlich y Langmuir. A continuación se muestran los resultados obtenidos de la literatura y los obtenidos en este proyecto para realizar la respectiva comparación.

**Tabla 28. Área superficial de la Silica y la Zeolita 13X**

Área superficial			
Material	m <sup>2</sup> /g	Material	m <sup>2</sup> /g
Si	119,10	Ze	701,00
Si/2VR	4,00	Ze/2VR	10,00
Si/4VR	3,00	Ze/4VR	3,00

**Tabla 29. Nadsmax encontrados en la literatura**

Material	Nadsmax (mg/g)
Si	179.2
Si/2VR	200
Si/4VR	200
Ze	172.4
Ze/2VR	186.4
Ze/4VR	191.8

**Tabla 30. Porcentajes máximos de remoción de crudo encontrados en la literatura**

%Remoción de crudo		Productos	%
Dosificación de material(mg)	100 mg	Si	89.30%
		Si/2VR	100%
		Si/4VR	100%
		Ze	85%
		Ze/2VR	93.40%
		Ze/4VR	95%

Los valores de Nadsmax para la silica impregnada con residuo de refinera al 2 y al 4% son de 200 mg/g debido a que los porcentajes de remoción de crudo en estos casos son del 100%, lo que indica una concentración en el equilibrio de cero y al momento de hacer el respectivo ajuste con la ecuación 6, solo se tendrán los valores de la concentración inicial multiplicado por la relación, que en este caso es 1/10.

**Tabla 31. Área superficial de la Zeolita utilizada en este proyecto**

Área superficial	
Material	m <sup>2</sup> /g
Ze	4.224
Ze/2VR	1.195
Ze/4VR	0.422

**Tabla 32. Nadsmax obtenidos en este proyecto para una dosificación de material de 40 mg**

Material	Nadsmax
Ze	205.8
Ze/2VR	215.02
Ze/4VR	224.06

**Tabla 33. Porcentajes máximos de remoción de crudo**

%Remoción de crudo		Productos	%
Dosificación de material(mg)	40 mg	Ze	86.80%
		Ze/2VR	90.70%
		Ze/4VR	92.90%

La tabla 30, muestra los porcentajes de remoción de crudo tomados de la literatura y en la tabla 33 los obtenidos en este proyecto. En la literatura se reporta una remoción de crudo de 89.30% para la silica y de 85% para la zeolita 13X, mientras que en nuestro proyecto se observa un porcentaje de remoción de crudo del 86.80% para la zeolita natural, un 2.5% menor al de la silica, pero un 1.8% mayor al de la zeolita 13X.

En comparación con los datos de la literatura la remoción de crudo con la zeolita 13X al 2%VR fue del 93.4%, 2.7% mayor al de la zeolita al 2%VR utilizada en nuestro proyecto y el porcentaje de la zeolita 13X al 4%VR de la literatura fue también un 2.1% mayor con respecto a la zeolita al 4%VR, todo esto se da debido a diferentes factores como la superficie del adsorbente, el tamaño de partícula (el material de la literatura presenta un mayor tamaño de partícula en comparación con el utilizado en nuestro proyecto). El buen funcionamiento del proceso de adsorción y del porcentaje de remoción de crudo, no depende directamente de la cantidad de material utilizado, sino también de factores como la superficie del adsorbente (área superficial) y del porcentaje de residuo de refinería impregnado. En la literatura se observa una cantidad de material añadido para realizar el proceso de hasta 100 mg por cada 10 ml de solución y en nuestro proyecto se utilizaron 10 mg por cada 10 ml de solución y los resultados obtenidos fueron muy similares.

A continuación se da el costo de la zeolita utilizada en este proyecto que fue suministrada por ZEOCOL S.A.S. y se calcula lo que costaría tratar un barril de agua emulsionada con petróleo. Los costos del tratamiento solo corresponden a los de remoción de crudo, así que no representan el costo real del tratamiento de un barril de agua, ya que este tratamiento implica muchos otros factores, como son eliminar el contenido de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 34. Costo de la Zeolita suministrada por ZEOCOL S.A.**

Costos de la Zeolita	
Cantidad Kg	Precio (COP)
1	740

Para realizar los respectivos cálculos de la zeolita utilizada para realizar el proceso de remoción con un barril de agua que tiene aproximadamente 159.000 ml, se tomó en cuenta la dosificación de material de 40 mg añadida para tratar 10 ml de solución de agua emulsionada. Estos datos se tomaron para mostrar el tratamiento menos favorable y así verificar que en este caso los costos de tratamiento por barril son muy económicos. En la siguiente tabla se observa la cantidad de zeolita utilizada para tratar un barril de petróleo y su respectivo costo.

**Tabla 35. Costo del material utilizado para el tratamiento de un barril de agua**

agua emulsionada ( ml)	dosificación de material utilizado (kg)	costo ( COP)
10	0.00004	0.0296
159000	0.636	470.64

Actualmente la producción de agua de un campo colombiano varía entre 650 y 750 mil barriles y para tratar toda esta agua se requiere de tanques en los que se puedan realizar los respectivos procesos, los costos anteriores corresponden al costo del material implementado para realizar el proceso de remoción, pero para realizar este proceso a escala industrial se necesitaría un sistema de agitación que simule las planchas de agitación para que el crudo entre en contacto con la zeolita, inicialmente el proceso sería un poco costoso, porque incurriría en varios gastos, pero a largo plazo sería una opción muy económica para el tratamiento de las aguas de producción.

## CONCLUSIONES

- La zeolita fue impregnada con residuo de refinería al 2 y al 4%. La impregnación de la zeolita con VR le dio propiedades hidrofóbicas al material, además de otorgarle una mayor afinidad con el crudo.
- Las concentraciones en equilibrio para Ze/2VR y Ze/4VR fueron alcanzadas a las 2 horas de haber iniciado la prueba, media hora antes que con zeolita libre, lo que indica una mejora en la cinética de adsorción y en la capacidad adsorptiva del material al ser modificado.
- Para la Ze el máximo porcentaje de remoción de crudo fue de 86% para una concentración inicial de 400 ppm, para la Ze/2VR el máximo porcentaje de remoción de crudo fue de 91% para una concentración inicial de 400 ppm y para la Ze/4VR el máximo porcentaje de remoción de crudo fue de 93% para una concentración inicial de 400 ppm, todos estos valores de remoción se dieron con una dosificación de material de 40 mg. Esto indica que la cantidad de crudo adsorbido aumenta al incrementar el porcentaje impregnado de residuo de refinería.
- Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de Freundlich y de Langmuir que describen las ecuaciones de adsorción. El modelo de Freundlich tiene un mejor ajuste a los datos experimentales con la zeolita y el modelo de Langmuir se ajusta a los datos experimentales con la Ze/2VR y Ze/4VR.

## RECOMENDACIONES

- La zeolita utilizada para realizar el proyecto, era una zeolita natural demasiado hidrofílica, y considerando el hecho de que hay muchos tipos de esta, podría utilizarse una que tenga mejores propiedades, favoreciendo la cinética de adsorción del material al no ser impregnado.
- Combinar adsorbentes diferentes al momento de realizar un mismo proceso de remoción, ya sea zeolita con sílice, con el fin de analizar si la eficiencia sería mayor en este caso.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ARRIETA GARRIDO, Jesús. Optimización de un ciclo orgánico de rankine (orc) usando recursos geotermales de baja entalpía. Bucaramanga, 2012, 67p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad Físico-Química.
2. ARPEL, Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el caribe. Proceso de evaluación de impacto ambiental (online). (Montevideo, Uruguay), Mar. 2013 (Citado, 24 Ago. 2013). <http://www.ingenieriaquimica.org/eventos/arpel-2013-uruguay>
3. ASTM D 3921 – 96 INTERNATIONAL, Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water. (Texas, Estados Unidos), Sep. 2003. (Citado, 15 Jul. 2013). [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532013000900003&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532013000900003&script=sci_arttext)
4. CORTÉS CORREA, Farid. Modelamiento del proceso de adsorción y desorción de metanol en un lecho de carbón activado para la aplicación en sistemas de refrigeración solar por adsorción intermitente. Medellín, 2006, 94P. Trabajo de maestría (Magíster en ingeniería química). Universidad Nacional sede Medellín. Facultad Físico-Química.
5. CORTÉS CORREA, Farid. Adsorción de agua en materiales compuestos y en zeolita. Proyecto de Doctor en ingeniería-Sistemas Energéticos. Medellín, 2009, 110P. Trabajo de doctorado (Doctor en ingeniería – Sistemas energéticos). Universidad Nacional sede Medellín. Facultad Físico-Química.
6. CORTÉS C, Farid, FRANCO, Camilo y MARTÍNEZ, Maricelly. Water remediation based on oil adsorption using polar and non-polar nanoparticles. En revista especializada No 14. Colombia: Universidad Nacional 2013.
7. CAMPA MACIAS, Luis. Efecto del carbón activado en la descomposición de clorobenceno con ozono/UV y regeneración simultanea del carbón en un reactor de lecho fluidizado. México DF, 2007, 170P. Trabajo de maestría (Magister en ciencias en ingeniería química). Instituto Politécnico Nacional. Facultad de Química.
8. CAMARGO, Diego. Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos organicos volátiles COV's sobre materiales microporosos para el tratamiento y

recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales. Medellín, 2011, P97. Trabajo de maestría (Magister en ingeniería química) Universidad Nacional sede Medellín. Facultad Físico-Química.

9. EVANGELISTA, Viridiana, HERNÁNDEZ, Miguel Y PORTILLO, Roberto. Tratamiento químico de clinotilolita natural para la adsorción de gases contaminantes de bajo peso molecular (online). (México DF), Feb 2006. (citado, 20 Ago. 2013). [http://www.uaemex.mx/Red\\_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EC/TAC-56.pdf](http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EC/TAC-56.pdf)

10. GARZÓN, Roció y MELGAREJO, Claudia. Evaluación de la eficiencia de los sistemas de tratamiento de aguas residuales domesticas (pozos sépticos) e industriales (trampas de grasas) y su cumplimiento dentro del marco legal ambiental vigente. Santander, 2013, P108. Trabajo de especialización (Especialista Ambiental) Universidad Industrial de Santander. Facultad Físico-Química.

11. HERNÁNDEZ, Roberto, FERNÁNDEZ, Carlos Y BAPTISTA, Pilar. Metodología de la investigación. Segunda Edición. Montreal Canadá. MCGRAW-HILL, 1997. 407P.

12. HERNÁNDEZ Miguel, ROJAS Fernando, CORONA Leobardo, LARA Victor, PORTILLO Roberto, SALGADO Martha y PETRANOSKII Vitali. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. (online) (México DF), Mar 2005. (citado, 12 Jun. 2013). [http://www.atmosfera.unam.mx/editorial/rica/acervo/vol\\_21\\_2/3.pdf](http://www.atmosfera.unam.mx/editorial/rica/acervo/vol_21_2/3.pdf)

13. MARTÍNEZ ÁVILA, Oscar. Evaluación de un proceso integrado de adsorción y oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. Medellín, 2012, P148. Trabajo de maestría (Magíster en ingeniería química). Universidad Nacional sede Medellín. Facultad Físico-Química.

14. MARTÍNEZ ALTAMIRANO, María. Remediación de agua contaminada con petróleo utilizando pennisetm clandestinum como bioadsorbente. Quito, 2013, 102P. Trabajo de pregrado (Profesional de químico). Universidad Central Del Ecuador. Facultad de ciencias químicas.

15. MANCILLA, Robinson Y MESA, Henry. Metodología para el manejo de aguas de producción en un campo de petrolero. Santander, 2012, 202P. Trabajo de pregrado. (Ingeniero de petróleos). Universidad Industrial De Santander. Facultad de Físico-Química.

16. MENDOZA COLINA, Evert. Remoción de Pb (II) de soluciones mediante carbón activado: Experimento en lotes. Medellín, 2012, 51P. Trabajo de maestría. (Magister en Ciencias Químicas). Universidad Nacional sede Medellín. Facultad Físico-Química.
17. MONTGOMERY, Douglas. Diseño y análisis de experimentos. Segunda Edición. Arizona. Limusa Wiley, 2004. 692P.
18. MONTGOMERY, Douglas. Estadística aplicada y probabilidad para ingenieros. Tercera Edición. Arizona. Limusa Wiley, 2003. 850P.
19. PARIS DE FERRER, Magdalena. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Segunda Edición. Maracaibo, Venezuela. Astro Dala S.A., 2001. 400P.
20. REYES, Ricardo y VARGAS, Juan. Análisis del fenómeno de ósmosis entre fluidos de perforación y formaciones arcillosas. Santander, 2005, 148P. Trabajo de pregrado. (Ingeniero de Petróleos y Geólogo). Universidad Industrial De Santander. Facultad de Físico-Química.
21. RODRÍGUEZ, Rafael. Grupo de tecnologías limpias zeolitas GM Terra LTDA. (online) (Medellin), Oct. 2012. (Citado, 21 Feb. 2013). [http://www.unalmed.edu.co/rrodriguez/geologia/economica/ZEOLITA\\_GMTERRA.pdf](http://www.unalmed.edu.co/rrodriguez/geologia/economica/ZEOLITA_GMTERRA.pdf)
22. VALERO, Magda. Selección de tecnologías para el tratamiento de las aguas de producción de shale gas utilizando una técnica de decisión multicriterio. Santander, 2013, 104P. Trabajo de maestría. (Magister en ingeniería de petróleos) Universidad Industrial De Santander. Facultad de Físico-Química.