ANÁLISIS DE LA PARTE ORGÁNICA DE LA EMULSIÓN EN EL AFLUENTE DE TRATAMIENTO DE AGUAS AGRIAS DE LA GRB.

MARÍA JOSÉ CAPDEVILLA SOCARRAS
NATHALIA MARGARITA GARCÍA CASTILLA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019

ANÁLISIS DE LA PARTE ORGÁNICA DE LA EMULSIÓN EN EL AFLUENTE DE TRATAMIENTO DE AGUAS AGRIAS DE LA GRB.

MARIA JOSÉ CAPDEVILLA SOCARRAS
NATHALIA MARGARITA GARCÍA CASTILLA

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química

Director:
GIOVANNI MORALES MEDINA
Dr. En Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019

DEDICATORIA

A Dios, quien como guía estuvo presente en mi vida, bendiciéndome y dándome fuerzas para continuar con mis metas trazadas sin desfallecer.

A mis padres, Mario Capdevilla y Nazla Socarras, por ser el pilar fundamental de mi vida y el apoyo constante.

A Filander Suárez por ser esa primera persona en brindarme su confianza y creer en mí en todo momento.

María José Capdevilla Socarras.

DEDICATORIA

A Dios y a mi familia.

Nathalia Margarita García Castilla.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser mi guía, brindándome paciencia y sabiduría para culminar con éxito mis metas propuestas.

De manera especial quiero agradecerles a mis padres por serlo todo en mi vida, sin ustedes esto no sería posible, el apoyo ofrecido para no decaer cuando todo parecía complicado lo fue todo. Su felicidad por este logro es mi mejor regalo. ¡Gracias!

A mi compañera de tesis Nathalia García por siempre confiar en este proyecto, por la paciencia ofrecida, los conocimientos compartidos, las madrugadas dedicadas y la amistad surgida.

De igual forma, agradezco a mi Director de Tesis, gracias a sus consejos y correcciones hoy puedo culminar este trabajo.

¡Agradecimiento para con todos los implicados en estos años de mi vida!

María José Capdevilla Socarras.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios por ser mi guía, por brindarme sabiduría y paciencia necesarias para lograr este trabajo.

Quiero agradecerles a mis padres y por ser los motores que me impulsaron a nunca desfallecer, sin ustedes esto no sería posible. Gracias por apoyarme en cada momento y en cada decisión, ¡Gracias a ustedes hoy puedo decir lo logré!

A mi compañera de tesis María José Capdevilla por los momentos compartidos de esfuerzo, por asumir el reto de cumplir un sueño juntas y por los momentos vividos a lo largo de la carrera.

También agradezco a mi Director de tesis, gracias a sus consejos aprendí que nada es imposible y que las cosas con esfuerzo siempre dejan gran recompensa.

Finalmente un agradecimiento especial para con todos los que me acompañaron en esta etapa de mi vida y de alguna u otra forma me brindó su apoyo cuando lo necesité.

Nathalia Margarita García Castilla.

CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN 18
1. MARCO TEÓRICO 20
1.1. EMULSIÓN DE AGUA EN CRUDO (W/O) 20
1.2 ENSUCIAMIENTO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR 22
1.2.1 Tipos de ensuciamiento. 22
1.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL 23
1.3.1. Espectroscopia IR. 23
1.3.2. Análisis de Calorimetría TGA. 24
1.3.3 Cromatografía de gases 24
1.3.4. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. 24
2. ESTADO DEL ARTE 26
3. OBJETIVOS 31
3.1. GENERAL 31
3.2 ESPECÍFICOS 31
4. METODOLOGÍA 32
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS 34
5.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA IR 35
5.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 39
5.3 ANÁLISIS PRÓXIMO TGA 41
5.4 EXTRACCIÓN SOXHLET Y CROMATOGRAFÍA DE GASES 44
5.4.2 Condiciones cromatografía de gases. 45
5.4.3 Muestra No 2 sólida 45
5.4.4 Muestra No 1 emulsionada. 47
5.5 ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X 48
6. CONCLUSIONES 52

BIBLIOGRAFÍA 53
ANEXOS 56

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Sandoval. (2017) Muestra de las aguas agrias de carga al tambor D-4841. 21
Figura 2. Sandoval, C. (2017) Foto tomada en el año 2014, durante limpieza del haz de tubos del rehervidor E4842A asociado a la torre T-4841. 23
Figura 3. Diagrama esquemático de distribución de las corrientes de aguas agrias en la GRB. 26
Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología que se llevará a cabo. 33
Figura 5. Muestras del intercambiador; de izquierda a derecha: muestra No 1, muestra No 2. 34
Figura 6. Gráfica de secado de muestras. Línea de color azul corresponde a la muestra No 1 líquida, mientras que la línea verde corresponde a la muestra No 2 sólida. 35
Figura 7. Espectro IR de la muestra No 2 de sólido pulverizado con su contenido de humedad original. 36
Figura 8. Espectrograma de infrarrojo aplicado a la muestra No 1 de fase orgánica con contenido original de humedad. 37
Figura 9. Espectros infrarrojo de la muestra No 2 sólida superpuesta con la muestra No 2 secada en la balanza analítica. 38
Figura 10. Espectrogramas de infrarrojo aplicados a la muestra No 1 superpuesta con la muestra No 1 secada en la balanza analítica. 38
Figura 11. Gráfica del análisis de TGA para la muestra No 1. 40
Figura 12. Gráfica del análisis de TGA para la muestra No 2 sólida pulverizada. .41
Figura 13. Análisis próximo de la muestra del ensuciamiento pasada por la balanza 43
Figura 14. Análisis próximo de la muestra de ensuciamiento original. 43

Figura 15. Análisis próximo de la muestra sólida original. 44
Figura 16. Cromatograma perteneciente al extracto de la muestra No 2 sólida sometida a extracción soxhlet.....45
Figura 17. Cromatograma perteneciente al extracto de la muestra No 1 sometida a extracción soxhlet. 47
Figura 18. Espectro de fluorescencia de rayos X aplicada a la muestra sólida pulverizada.....50

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Número de picos encontrados y su posible contenido en la Muestra Sólida. 36
Tabla 2. Número de picos encontrados y su posible contenido en la muestra de Fondos. 37
Tabla 3. Parámetros para análisis de TGA a las muestras del intercambiador. 39
Tabla 4. Porcentajes obtenidos del análisis próximo aplicado a la muestra No 2. . 42
Tabla 5. Porcentajes obtenidos del análisis próximo a la muestra sólida. 43
Tabla 6. Datos obtenidos del cromatografo. 46
Tabla 7. Datos obtenidos del cromatografo. 48
Tabla 8. Parámetros para la espectroscopia de fluorescencia de rayos x. 49
Tabla 9. Resultados cuantitativos muestra sólida (Reporte original SHIMADZU EDX – 800HS) 51

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Espectrogramas de infrarojo 56
Anexo B. Termogramas DE TGA..... 62
Anexo C. Cromatogramas de GC 64

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DE LA PARTE ORGÁNICA DE LA EMULSIÓN EN EL AFLUENTE DE TRATAMIENTO DE AGUAS AGRIAS DE LA GRB[*].

AUTORES: CAPDEVILLA SOCARRAS MARÍA JOSÉ, GARCÍA CASTILLA NATHALIA MARGARITA[**]

PALABRAS CLAVES: Aguas residuales aceitosas, ensuciamiento,emulsión w/o, caracterización,grupos funcionales, calorimetría, espectroscopía, extracción, cromatografía.

Los problemas relacionados con el ensuciamiento de la maquinaria en las industrias suponen un alto porcentaje en las pérdidas totales de los procesos; estos ensuciamientos se producen a raíz de la mezcla de aguas residuales aceitosas y productos de corrosión. El objetivo de esta tesis se basa en la caracterización de los compuestos contenidos en el ensuciamiento de un intercambiador ubicado en una planta de tratamiento de aguas, más específicamente en la GRB. Se contaba con dos muestras tomadas de los intercambiadores, una correspondiente a la emulsión y la otra a una muestra sólida pulverizada, las cuales fueron sometidas a diferentes técnicas de extracción. Para la caracterización de la parte orgánica de las muestras fueron realizadas pruebas de espectrometría IR con el fin de identificar grupos funcionales y/o compuestos presentes, el análisis de termogravimetría (TGA) se hizo para caracterizar materiales de acuerdo a su pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación, finalmente se realizó una prueba de extracción sólido-líquido soxhlet junto con la cromatografía de gases; para la caracterización de la parte inorgánica se aplicó una prueba de espectrometría de fluorescencia de rayos X con la cual se realizó el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) presentes en las muestras.

---

[*] Proyecto de grado

[**] Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas Escuela De Ingeniería Química Director: Giovanni Morales Medina Dr. En Ingeniería Química

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE ORGANIC PART OF THE EMULSION IN THE TREATMENT AFFLUENT OF SOUR WATER OF THE GRB[*].

AUTHORS: CAPDEVILLA SOCARRAS MARÍA JOSÉ, GARCÍA CASTILLA NATHALIA MARGARITA[**]

KEYWORDS: Oily wastewater, emulsion w/o, functional groups characterization, calorimetry, spectroscopy, extraction, chromatography.

The problems related to the fouling of the machinery in the industries suppose a high percentage in the total losses of the processes; These soiling occurs as a result of the mixture of oily wastewater and corrosion products. The objective of this thesis is based on the characterization of the compounds contained in the fouling of an exchanger located in a water treatment plant, more specifically in the GRB. There were two samples taken from the exchangers, one corresponding to the emulsion and the other to a pulverized solid sample, which were subjected to different extraction techniques. For the characterization of the organic part of the samples, IR spectrometry tests were carried out in order to identify functional groups and / or compounds present. The thermogravimetry (TGA) analysis was dne to characterize materials according to their weight loss or gain. due to decomposition, oxidation or dehydration, finally a soxhlet solid-liquid extraction test was carried out together with gas chromatography; for the characterization of the inorganic part an X-ray fluorescence spectrometry test was applied with which the elemental chemical analysis, both qualitative and quantitative, of the elements comprised between fluorine (F) and uranium (U) present was carried out in the samples.

[*] Proyecto de grado

[**] Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas Escuela De Ingeniería Química Director: Giovanni Morales Medina Dr. En Ingeniería Química

INTRODUCCIÓN

El ensuciamiento de los intercambiadores de calor corresponde a uno de los mayores problemas que presenta la industria, sobretodo en industrias donde se manipulan aguas aceitosas conduciendo a la obstrucción de los tubos, la corrosión o la pérdida de carga. El ensuciamiento en los intercambiadores se puede presentar de diferentes formas, puede ser por corrosión, sedimentación, reacciones químicas, microorganismos o cristalización[1].

A menudo un intercambiador de calor disminuye su desempeño debido a la acumulación de una capa de suciedad en uno o los dos lados de las superficies de sus tubos. Debido a esto, los costos de mantenimiento de la planta se ven afectados directamente al aumentar la frecuencia de aplicación; alrededor del 15% de los costos de mantenimiento de una planta de proceso pueden ser atribuidos a intercambiadores de calor y calderas. Se afirma que, probablemente, el costo que supone la mitad de dicho porcentaje sea a causa del ensuciamiento. Algunas industrias, como por ejemplo la industria de alimentos, reportan pérdidas de hasta 40 millones de dólares debido a este fenómeno. [2]

La refinería de Barrancabermeja cuenta con dos unidades despojadoras de aguas agrias, las unidades U-2590 y U-4840, esta última en operación desde el 2010; las aguas agrias deben ser tratadas antes de su disposición final, según la

[1] LLAMAS GUTIERREZ, A. Estudio de Técnicas para el Control del Ensuciamiento en Equipos de Intercambio (Pregrado). Universidad de Sevilla. 2017

[2] GÓMEZ OROZCO, L., & CAPERA URREGO, A. Modelos de Ensuciamiento en Intercambiadores de Calor Tubulares en Sistemas indirectos en Procesos uHt en la Industria Láctea. Publicaciones E Investigación 2016, 10, 95. doi: 10.22490/25394088.1590

normatividad colombiana para vertimientos 631 del año 2015 [3]. La U-4840 cuenta con unos intercambiadores de calor los cuales se ven afectados por el incremento del ensuciamiento debido a una emulsión proveniente de la mezcla de óxidos de hierro producto de la corrosión de los diferentes equipos de la planta; esta emulsión contiene una cantidad de hidrocarburos que no logran ser removidos de las aguas presentes en el proceso [4]. En el presente documento, dos muestras provenientes del fluido afluente de un intercambiador de la U-4840 fueron analizadas por diferentes técnicas instrumentales, con lo cual fue posible una caracterización del fluido de proceso origen del ensuciamiento. La caracterización resultante proporciona un acercamiento para la selección de los procedimientos que se pueden seguir para la prevención y/o solución del ensuciamiento provocado por el fluido en análisis.

[3] RED DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE COLOMBIA Resolución 631 de 2015 - Parámetros vertimientos -. 2019. Recuperado de https://www.rds.org.co/es/recursos/resolucion-631-de-2015-parametros-vertimientos

[4] SANDOVAL, CAnálisis del ensuciamiento en los intercambiadores de fondo E 4841A y E 4841B de la unidad despojadora de aguas agrias U-4840 de la refinería de Barrancabermeja (GRB): origen, modelamiento y simulación en estado pseudo-estable (Tesis doctoral).Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 2017

1. MARCO TEÓRICO

Las aguas aceitosas se definen como un flujo compuesto por una fase líquida hidrocarbonada y una fase acuosa. Las aguas aceitosas presentan el fenómeno de formación de emulsiones o microemulsiones según la cantidad de fase líquida hidrocarbonada [5]

Una emulsión es un sistema heterogéneo conformado por dos líquidos inmiscibles, con uno de los líquidos disperso en forma de pequeñas gotas en el segundo líquido.

Las emulsiones constan de dos fases una de las fases de la emulsión está constituida por una fase acuosa, que puede contener un cierto número de sustancias hidrófilas (alcoholes, glicoles, azúcares, sales minerales y orgánicas, etc.) y la otra por una fase oleosa que puede contener substancias lipofílicas (ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras, principios activos liposolubles). [6]

1.1. EMULSIÓN DE AGUA EN CRUDO (W/O)

Cuando se consideran emulsiones en crudo, generalmente se está interesado en emulsiones de agua en aceite, porque la mayoría de las emulsiones son de éste tipo, y se encuentran en la producción de crudo pesado.

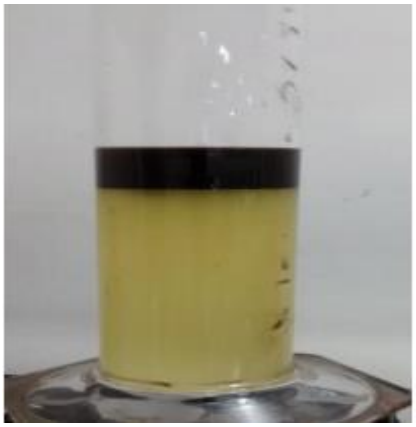
---

[5] CONDORCHEM ENVITECH Tratamiento de aguas aceitosas 2019. Recuperado de https://condorchem.com/es/tratamiento-de-aguas-aceitosas/

[6] VILLA, M., PEDROZA, G. And RODRÍGUEZ, G. Efecto de la concentración y tipo de surfactantes en la estabilización de emulsiones agua/aceite. V Simposio de Tecnología Avanzada 24 - 29 de junio de 2010. México D. F. 2010

Las emulsiones de agua en crudo son aquellas en las que la fase dispersa es el aceite y la fase continua es el aceite, este tipo de emulsiones son llamadas inversas, pero en la industria petrolera se denominan normales por la frecuencia con la que se presentan. La Figura 1 ilustra una muestra de la carga de aguas agrias, en donde se .identifica un porcentaje importante de hidrocarburo libre en la parte superior de la muestra.

Figura 1. Sandoval. (2017) Muestra de las aguas agrias de carga al tambor D-4841.



Fuente: RED DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE COLOMBIA Resolución 631 de 2015 - Parámetros vertimientos -. 2019. Recuperado de https://www.rds.org.co/es/recursos/resolucion-631-de-2015-parametros-vertimientos

La formación de las emulsiones W/O se produce generalmente por la presencia de resinas y asfáltenos en el crudo; estas moléculas desempeñan el papel de emulsionantes naturales.

La estabilidad de las emulsiones puede lograrse con el uso de agentes tensioactivos. Los cuales actúan en la interface agua/aceite disminuyendo la

tensión interfacial formándose una capa de emulsificante alrededor de la fase dispersa previniendo el colapso del sistema [7].

1.2 ENSUCIAMIENTO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

El ensuciamiento corresponde a la acumulación de sustancias indeseables en la superficie de intercambio calorífico. Un intercambiador de calor debe efectuar un correcto intercambio calorífico en las condiciones técnicas del proceso que se trate y con pérdidas de carga aceptables durante el tiempo de funcionamiento. Si durante el funcionamiento un intercambiador se ensucia, cabe esperar un incremento en la resistencia térmica, una indeseable pérdida de carga y también un incremento de la energía de bombeo; todo ello, hará que la función del intercambiador se distorsione y se tenga que poner fuera de servicio para limpiarlo o sustituirlo[8]. La Figura 2 presenta el ensuciamiento en un intercambiador de calor de la U-4840 durante un procedimiento de mantenimiento.

1.2.1 Tipos de ensuciamiento. Según las diferentes condiciones de un proceso, se pueden presentar varios tipos de ensuciamiento, algunas veces se presenta específicamente uno y otras se pueden presentar una mezcla de varios de ellos, como resultado se dividen en diferentes categorías las cuales son:

- Ensuciamiento químico.
- Ensuciamiento biológico.
- Ensuciamiento por sólidos suspendidos (Sedimentación).
- Ensuciamiento por corrosión.

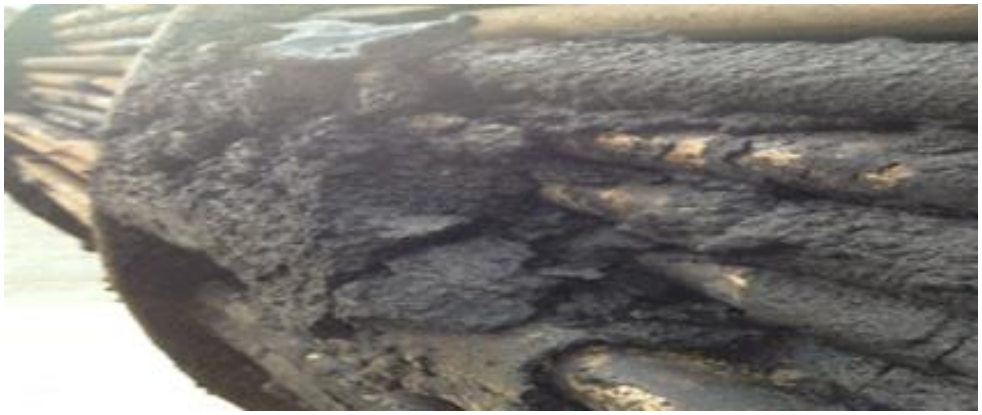
---

[7] ARANBERRY, I., BINKS, B., CLINT, J. and FLETCHER, P. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2006 Recuperado de: http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf

[8] DOCPLAYER.es. . Ensuciamiento de superficies de intercambio calorífico el impacto del ensuciamiento en intercambiadores de calor - PDF. Recuperado de: https://docplayer.es/17871949-Ensuciamiento-de-superficies-de-intercambio-calorifico-el-impacto-del-ensuciamiento-en-intercambiadores-de-calor.html

- Ensuciamiento por cristalización.

Figura 2. Sandoval, C. (2017) Foto tomada en el año 2014, durante limpieza del haz de tubos del rehervidor E4842A asociado a la torre T-4841.



Fuente: RED DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE COLOMBIA Resolución 631 de 2015 - Parámetros vertimientos -. 2019. Recuperado de https://www.rds.org.co/es/recursos/resolucion-631-de-2015-parametros-vertimientos

1.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

1.3.1. Espectroscopia IR. Es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. [9]

[9] ESPECTROMETRIA . Espectrometría infrarroja. Recuperado de: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja

1.3.2. Análisis de Calorimetría TGA. Esta técnica determina el cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo, durante el calentamiento en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1500 ºC. Esta técnica puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. [10]

1.3.3 Cromatografía de gases. La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica que separa y analiza los componentes de una mezcla. La utilización de esta técnica está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor a 1000 a una temperatura máxima de trabajo de 400°C. Para realizar una separación mediante esta técnica se inyecta una pequeña cantidad de la muestra en una corriente de gas inerte a elevada temperatura, esta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separará los componente de la muestra por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido), de adsorción (cromatografía gas-sólido) o, en muchos casos por medio de una mezcla de ambos y finalmente los componentes separados serán dirigidos hacía un dispositivo de recogida de muestras. [11]

1.3.4. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Es una técnica de espectrometría la cual se basa en el análisis de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. El objetivo principal de la fluorescencia de rayos X corresponde al análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos

[10] UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID. Recuperado de: https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm
[11] CROMATOGRAFÍA DE GASES. Repositorio, Madrid, España.

comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas. [12]

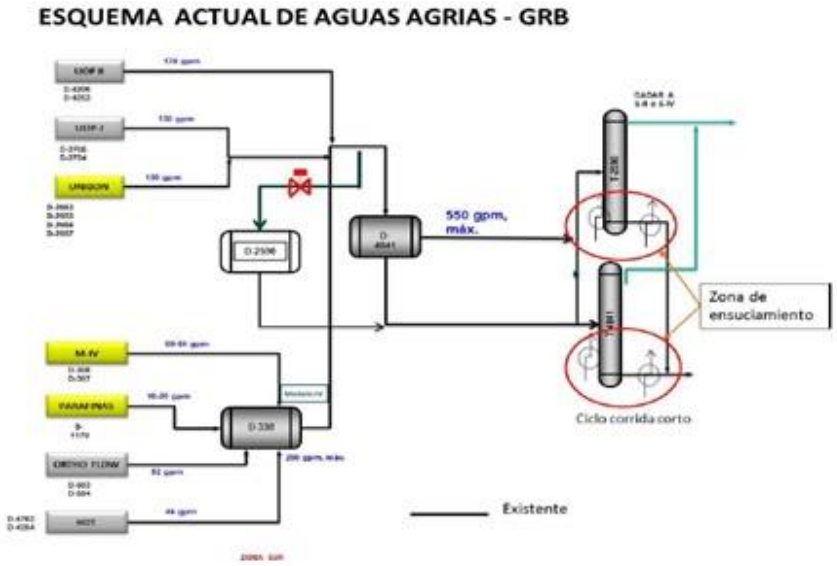
[12] SSTTI.UA.ES. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Recuperado de: https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html

2. ESTADO DEL ARTE

Sandoval [13] estudió el "Análisis del ensuciamiento en los intercambiadores de fondo E 4841A y E 4841B de la unidad despojadora de aguas agrias U-4840 de la refinería de Barrancabermeja(GRB): origen, modelamiento y simulación en estado pseudo-estable" en donde se concluyó que este ensuciamiento se debe a la llegada de una emulsión de hidrocarburo y material sólido (óxidos de hierro) arrastrado con las aguas agrias, la autora propuso instalar un filtro de material particulado mediante simulación en estado pseudo-estable como alternativa de solución, con el retiro de los sólidos en esta etapa se desestabilizará la emulsión incrementando el retiro de hidrocarburo, disminuyendo el ensuciamiento en la torre. De acuerdo a las simulaciones se puede evidenciar que al disminuir la carga de sólidos a la unidad se disminuirá la resistencia a la transferencia de calor por depósitos, manteniendo menores caídas de presión y permitiendo ciclos de operación más largos. Por lo cual se concluye finalmente que la implementación de una etapa de filtración ayudará a mejorar la operación del sistema. En la figura 3 se observa un diagrama esquemático detallado de distribución de las corrientes de aguas agrias en la GRB, en donde se evidencia en círculos rojos la zona de ensuciamiento en los intercambiadores de calor de fondo de la unidad U-4840.

Figura 3. Diagrama esquemático de distribución de las corrientes de aguas agrias en la GRB.

[13] RED DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE COLOMBIA Op. Cit.



Torres, Gutiérrez [14] realizaron el estudio “ESTADO DEL ARTE DE LAS TECNOLOGÍAS MÁS UTILIZADAS EN LAS REFINERÍAS DE AMÉRICA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES” en el cual inicialmente hicieron un análisis profundo de la contaminación hídrica consecuencia de diversos procesos de industrias petroquímicas de Latinoamérica en donde se evidenció que el impacto ambiental provocado por las refinerías, especialmente en lo que respecta a las descargas de efluentes a cuerpos receptores, eran alarmantes. Para obtener productos derivados del petróleo se requiere de agua, por lo cual esta está expuesta a grandes probabilidades de contaminación, estos contaminantes de agua residual varían dependiendo de las características del petróleo tratado. Las autoras analizaron una planta de tratamiento de aguas residuales (PTARs) donde identificaron y definieron diversas fuentes de aguas residuales como lo son el agua de proceso, agua de enfriamiento, purga de condensado, tratamiento de agua cruda, aguas residuales de laboratorios y descargas varias, con esto y

[14] TORRES, K., GUTIÉRREZ, M. Estado del arte de las tecnologías más utilizadas en las refinerías de américa para el tratamiento de aguas residuales. n/a. 2017 Recuperado de : https://bibliotecadigital.usb.edu.co/bitstream/10819/5253/1/Estado%20del%20arte%20de%20las%20tecnolog%C3%ADas_Kelly%20Torres%20O_2017.pdf

tomando como referencias las refinerías de Colombia, Perú, Brasil y México describieron las diferentes etapas y tecnologías que utilizan para tratar sus aguas residuales, las cuales se dividen en varias etapas:

1. Pretratamiento, el cual consiste en reducir estos contaminantes por medio de un procedimiento conocido como: desalación o deshidratación con el fin de eliminar la corrosión, taponamiento, y ensuciamiento del equipo.
2. Tratamiento físico primario, que consiste en un separador de aceite/agua donde el aceite, agua y los sólidos se separan. Por lo general se hace con separadores mecánicos, existen tres tipos de estos: Separadores API, PPI y CPI.
3. Tratamiento secundario – flotación, es una operación unitaria usada para separar sólidos contenidos en una fase líquida. la separación se consigue introduciendo partículas de gas, generalmente aire, que se adhieren al material particulado donde las partículas suben hasta alcanzar la superficie del líquido.
4. Tratamiento terciario biológico de agua residuales, en el cual emplean microorganismos para transformar la materia orgánica u otros constituyentes en productos finales simples como el dióxido de carbono, agua y metano; bajo condiciones aerobias, anóxicas y/o anaerobias [15], estos tratamientos se han usado para minimizar compuestos tóxicos presentes en este tipo de agua residual [16]

León, Jiménez [17] desarrollaron el proyecto de pregrado titulado “EVALUACIÓN DE LA OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS MEDIANTE PIRÓLISIS A PARTIR DE RESIDUOS DE HDPE Y LDPE” en el cual su objetivo general era evaluar la obtención de hidrocarburos mediante pirolisis partiendo de residuos de polietileno

[15] ISHAK, S., MALAKAHMAD, A., & HASNAIN Isa, M. Refinery wastewater biological treatment: A short review. *Journal Of Scientific & Industrial Research*, (71), 2012 251-256.
[16] BAJAJ M., GALLERT C. and WINTER J.. Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor. Bioresource Technology, (99), 2008 8376–8381.
[17] LEÓN, D., JIMÉNEZ, P. Evaluación de la obtención de hidrocarburos mediante pirólisis a partir de residuos de HDPE y LDPE. (Tesis pregrado). Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. 2018

de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE), para esto realizaron un análisis próximo regido por la norma ASTM-D3172 mediante el cual obtuvieron datos específicos de contenido de humedad, material volátil, carbón fijo y cenizas presentes en el polímero y estos resultados fueron caracterizados mediante un análisis físico y químico como densidad, viscosidad, pH, carbón fijo y cromatografía con el propósito de determinar su composición, seguidamente realizaron una experimentación a nivel de laboratorio y finalmente establecieron los costos de la obtención de hidrocarburos a nivel laboratorio. De este trabajo se pudo concluir que por medio del análisis de cromatografía de masa se obtuvo la composición del aceite pirolítico, mayormente compuesto por 1-Deceno, 1-Undeceno, 1-Dodeceno, 1-Trideceno y 1-Pentadeceno, también se encontró la presencia de alcanos, alquenos y alcoholes; igualmente presentes en combustibles como la gasolina y el Diésel.

Alvarado [18] realizó un estudio sobre "EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INTERCAMBIADORES DE CALOR MEDIANTE EL COMPORTAMIENTO DEL FACTOR DE ENSUCIAMIENTO EN PLANTAS DE OLEFINAS." el cual tiene como objetivo general, evaluar intercambiadores de calor de plantas de olefinas, donde se llegó a la conclusión que el mayor efecto de los procesos de transferencia de calor en los equipos evaluados lo representa el proceso de enfriamiento del gas por calor sensible, seguidamente del proceso de transferencia de calor por convección natural hacia los alrededores, y por último el proceso de condensación, también todos los calores obtenidos debido a la convección natural de los intercambiadores evaluados representaron menos del 1 % del calor total transferido, utilizando una metodología basada en el análisis del comportamiento del factor de ensuciamiento se pudo concluir también que dicho comportamiento en función a las variables operacionales estudiadas (flujo másico y capacidad

[18] ALVARADO, J. Evaluación de la eficiencia de intercambiadores de calor mediante el comportamiento del factor de ensuciamiento en plantas de olefinas. (Tesis de Maestría). Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. 2012

calorífica, número de Reynolds y diferencia de temperatura media logarítmica) indican un perfil potencial decreciente, siendo esto el comportamiento esperado basados en la literatura.

3. OBJETIVOS

3.1. GENERAL

Analizar la composición de muestras de aguas aceitosas que generan ensuciamiento en el intercambiador de fondo de la torre de absorción de la unidad de tratamiento U-4840 de la GRB.

3.2 ESPECÍFICOS

- Separar la fase sólida de la fase orgánica líquida contenida en el afluente tratado en la unidad de aguas aceitosas de la GRB.
- Aplicar pruebas de análisis instrumental a las fases orgánica y sólida del afluente de la unidad de aguas aceitosas.
- Proponer estructuras químicas constitutivas de las fases orgánica y sólida del afluente en la unidad de aguas aceitosas.

4. METODOLOGÍA

Etapa 1. Revisión de literatura: Esta es la parte inicial del proyecto donde se realizó una recopilación de información pertinente a las emulsiones de agua en crudo, se decidió qué tipos de análisis son pertinentes para encontrar las respuestas que se buscaban y se escogieron las variables del sistema.

Etapa 2. Extracción de las fases en muestras de afluente: En esta fase se realizaron las diferentes técnicas de extracción de muestras del afluente tratado en la unidad U-4840. La extracción fue realizada en el laboratorio de la GRB, según los protocolos establecidos por la refinería.

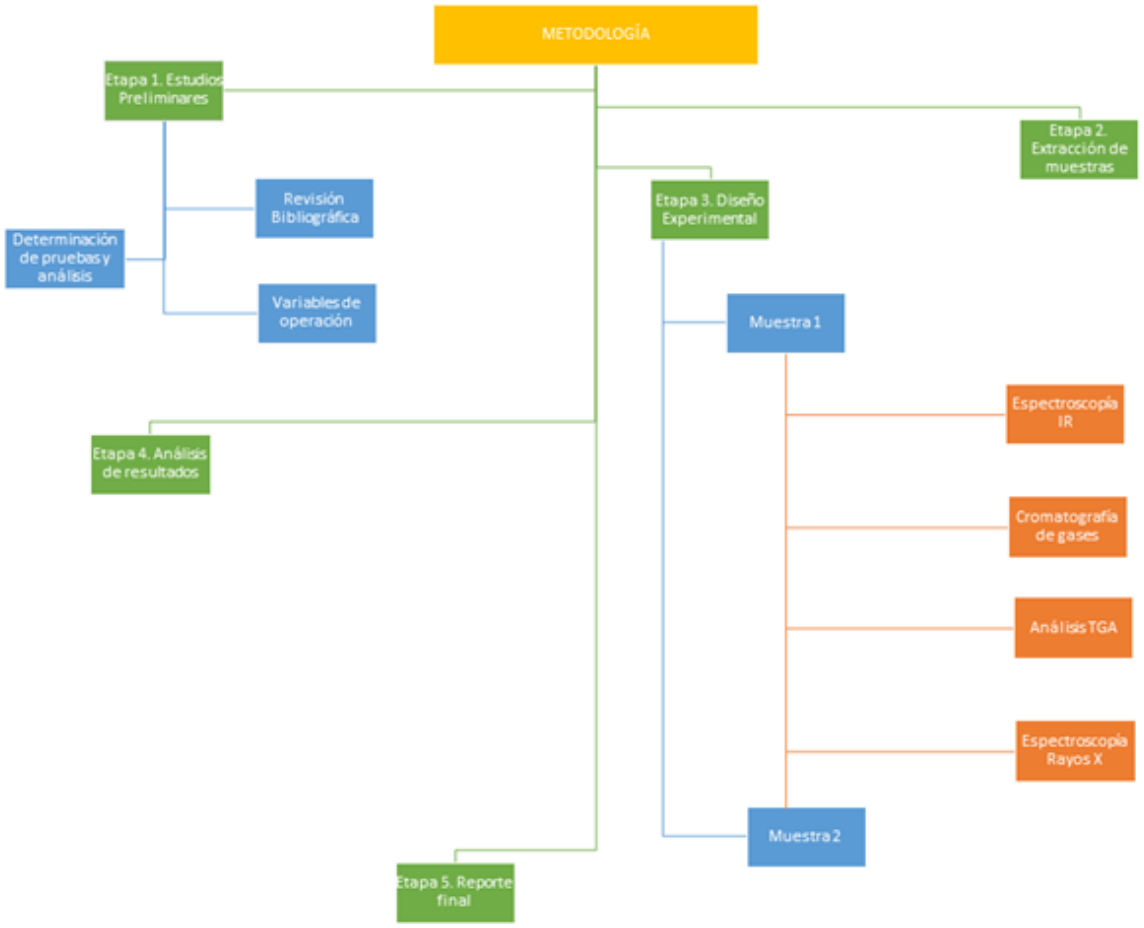
Etapa 3. Aplicación de técnicas de análisis instrumental: En esta etapa, las diferentes técnicas de análisis instrumental fueron aplicadas a las fases resultantes del afluente. Los análisis IR, TGA, Cromatografía de gases y Rayos X fueron aplicados en el laboratorio de la escuela de Ingeniería Química, según los protocolos establecidos para cada técnica.

Etapa 4. Análisis de resultados: En esta etapa se estudiaron los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas instrumentales. Se obtuvo información sobre la composición aproximada de la fase orgánica e inorgánica en las muestras.

Etapa 5. Reporte final: Se realizó una discusión de los resultados, se concluyó en base a los objetivos planteados para realizar la presentación final del proyecto donde se exponen los resultados encontrados.

La figura 4 muestra el esquema metodológico de la investigación, por medio del cual se llevó a cabo el desarrollo de este proyecto.

Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología que se llevará a cabo.



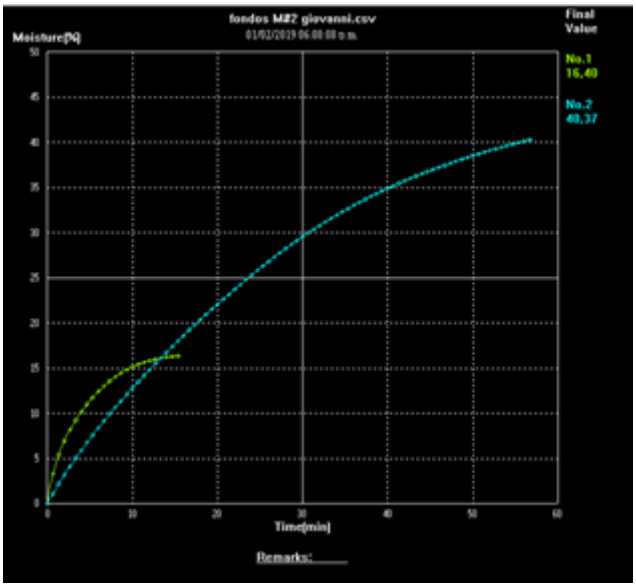
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las muestras provenientes del afluente de la unidad de agua aceitosa fueron tratadas previamente en el laboratorio de la GRB. La muestra No 1 correspondió a un líquido de color marrón con un contenido de fase orgánica elevado, mientras que la muestra No 2 correspondió a un sólido pulverizado de color negro; la Figura 5 ilustra el registro fotográfico de estas muestras. Estas muestras fueron sometidas a una prueba experimental de secado en una balanza analítica para la determinación del porcentaje de humedad respectivo. La Figura 5 exhibe la curva reportada por la balanza analítica resultantes del secado de la muestra sólida (línea color verde) y la líquida (línea color azul). Los resultados mostrados en la figura 6 indican que la muestra No 2 de sólido pulverizado contiene un porcentaje de humedad del 16.40%, mientras que la muestra No 1 de fase orgánica contiene un porcentaje de humedad del 40.37%. Las muestras tardaron entre 15 y 60 minutos en el respectivo tratamiento de secado.

Figura 5. Muestras del intercambiador; de izquierda a derecha: muestra No 1, muestra No 2.



Figura 6. Gráfica de secado de muestras. Línea de color azul corresponde a la muestra No 1 líquida, mientras que la línea verde corresponde a la muestra No 2 sólida.



5.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA IR

En la figura 7 se presenta el espectro IR de la muestra No 2 de sólido pulverizado con su contenido de humedad original. Según esta figura, y de acuerdo a las tablas de vibración de espectroscopia de infrarrojo [19], es posible sugerir la presencia del agua o del grupo funcional alcohol (OH) en la muestra (3296 cm^{-1}). Asimismo, en el rango 2800-3000 cm^{-1} se observan tres señales, lo cual indica la fuerte presencia de enlaces Carbono-Hidrogeno, metilos (CH3) y metilenos (CH2) tanto simétricos como asimétricos. La presencia de estos grupos es verificada por la banda en el número de onda de 1456 cm^{-1}. También, en 1622 cm^{-1} se presenta una banda característica del doble enlace C=C (alquenos). La Tabla 1 resume las principales bandas detectadas en el IR de la muestra No 2. En el anexo A.1 se

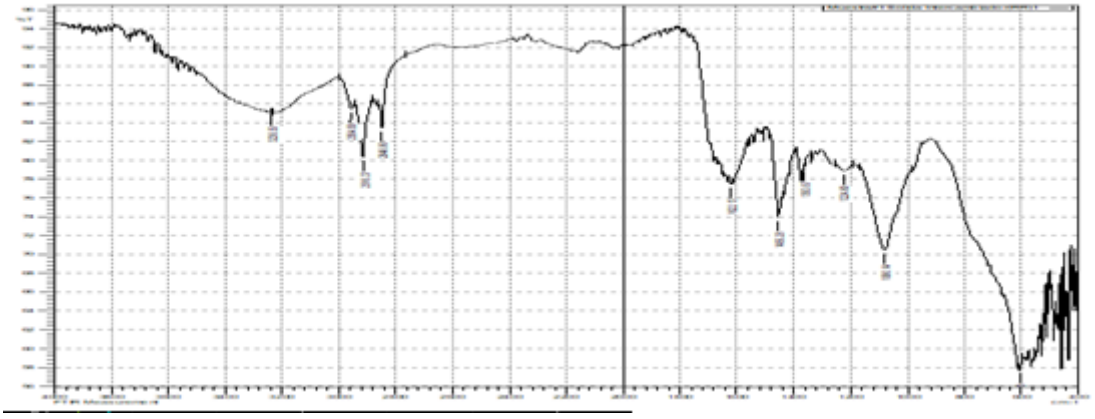
[19] DEPA.FQUIM.UNAM.MX. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IR-tablas_35276.pdf

presenta el espectro IR de la muestra No 2 de sólido pulverizado con su contenido de humedad original, para una mejor visualización.

Tabla 1. Número de picos encontrados y su posible contenido en la Muestra Sólida.

Rango (cm^{-1})	Valor pico (cm^{-1})	Contenido
3200-3400	3296.55	Agua, alcoholes poliméricos, fenoles, aminas.
2800-3000	2954.95 (~2960)	Metilos asimétrico
2800-3000	2916.37 (~2925)	Metileno asimétrico
2800-3000	2848.86 (~2850)	Metileno simétrico
1600-1800	1622.13	Doble ligadura de alquenos
1400-1600	1436.26	Anillos aromáticos
1200-1400	1363.67	Ácidos carboxílicos

Figura 7. Espectro IR de la muestra No 2 de sólido pulverizado con su contenido de humedad original.



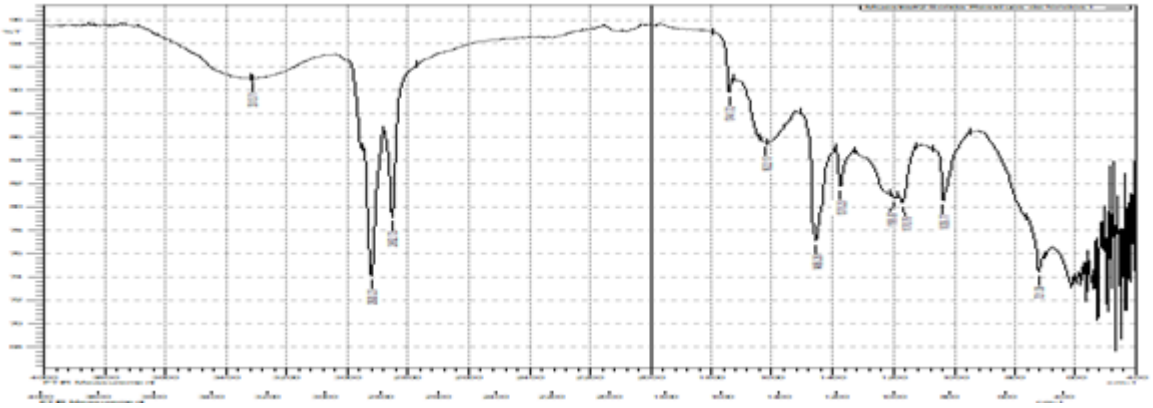
En la figura 8 (para un mejor análisis de la gráfica dirigirse a Anexos A1.2) se ilustra el espectro IR de la muestra No 1 de fase orgánica con su contenido de humedad. Esta figura presenta similitud de picos con respecto a la figura 6, con variaciones en el porcentaje de transmitancia. En la Figura 8 se observa presencia de agua, alcoholes o aminas en la banda 3313 cm^{-1}; también, en el rango de 2800-3000 cm^{-1} se identifican dos bandas indicativas de los enlaces Carbono-

Hidrogeno, metilos (CH3) o metilenos (CH2) [20]. Asimismo, en el rango de onda de 710-730 cm^{-1} hay presencia de cadenas de metileno -(CH)-2 n con n>4. La presencia de bandas débiles en los puntos próximos a 1036 cm-1 y 1622 cm^{-1} sugiere el grupo funcional amina en la muestra. La Tabla 2 resume las principales bandas detectadas en el IR de la muestra No 1.

Tabla 2. Número de picos encontrados y su posible contenido en la muestra de Fondos.

Rango (cm^{-1})	Valor pico (cm^{-1})	Contenido
3200-3400	3313.71	Agua, Alcoholes, fenoles y/o aminas.
2800-3000	2920.72	Metilos y Metilenos
2800-3000	2852.72	Metilos y Metilenos
1400-1600	1456.26	Aminas
1200-1400	1375.25	Aminas
1200-1400	1195.87	Aminas
1000-1200	1170.79	Aromáticos
1000-1200	1085.77	Aromáticos
600-800	721.38	Metilenos-(CH)2n n>4

Figura 8. Espectrograma de infrarrojo aplicado a la muestra No 1 de fase orgánica con contenido original de humedad.



[20] Ibíd.

Por otra parte, se realizaron análisis IR (Anexo A1.3 Y A1.4) a las muestras secadas en la balanza analítica para corroborar si la presencia de agua afectaba de forma significativa los espectros de infrarrojo. Las figuras 9 y 10 comparan los espectros IR de las muestras No 2 y No 1, respectivamente, antes y después del ensayo de secado (línea roja corresponde a la muestra pasada por la balanza, mientras que la línea negra corresponde a la muestra original). En estas figuras, la disminución en la intensidad de la banda entre 3200-3400 cm-1 descarta la presencia de alcoholes de alto peso en las muestras analizadas. (Para una mejor visualización de los espectros dirigirse a anexos A.1.5 Y A.1.6)

Figura 9. Espectros infrarrojo de la muestra No 2 sólida superpuesta con la muestra No 2 secada en la balanza analítica.

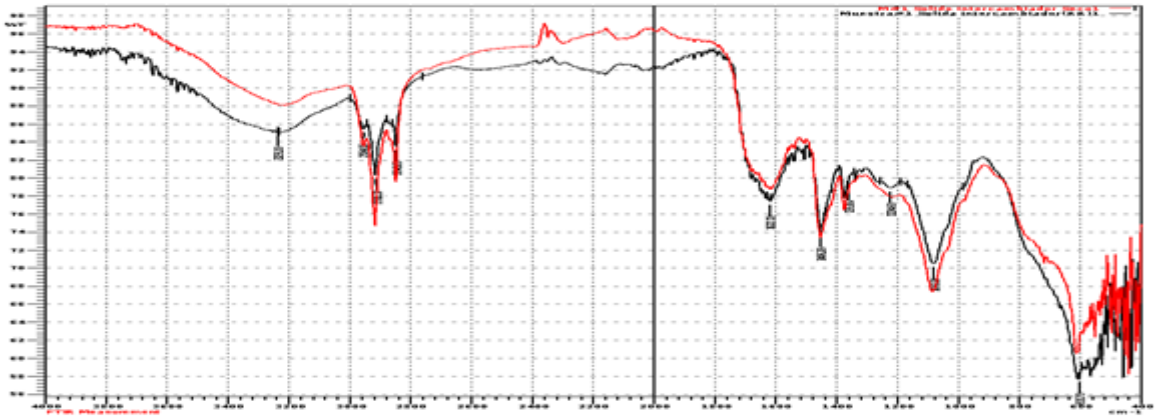
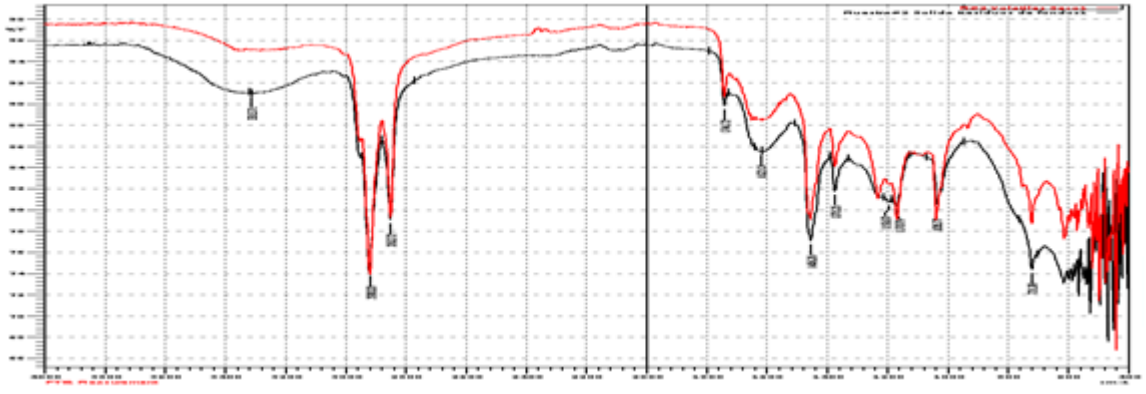


Figura 10. Espectrogramas de infrarrojo aplicados a la muestra No 1 superpuesta con la muestra No 1 secada en la balanza analítica.



5.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

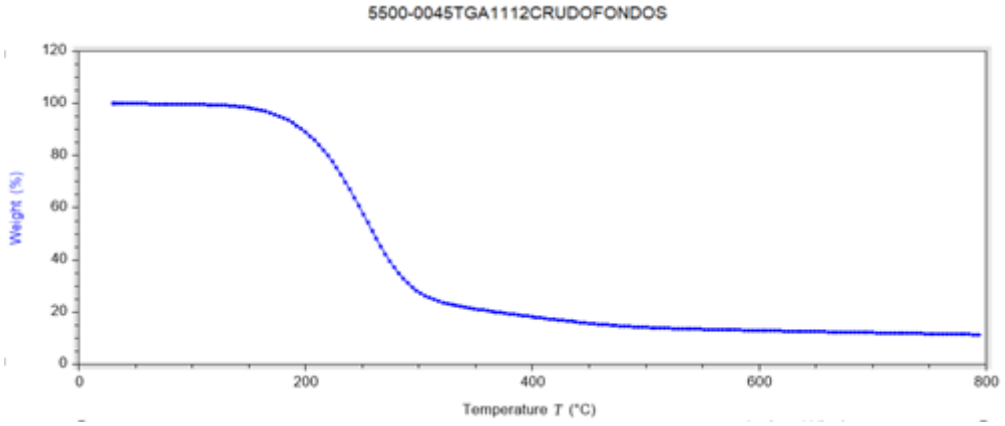
Para este análisis se usaron los siguientes parámetros:

Tabla 3. Parámetros para análisis de TGA a las muestras del intercambiador.

Parámetro	Tipo o Valor
Tipo de placa	Placa metálica
Velocidad	25ºC/min
Tipo y velocidad de flujo	Nitrógeno 40 ml/min
Temperatura inicial	25ºC
Temperatura final	800ºC

Para el análisis de estas muestras se utilizaron las herramientas del software TRIOS - TGA Temperature Calibration. La Figura 11 presenta el resultado del TGA para la muestra No 1; según esta figura, la primera parte de la curva evidencia la pérdida de peso por la presencia de agua; pasando los 100ºC se obtiene una pérdida de masa de 2%. Por otra parte, desde 150ºC hasta 320ºC se reporta una pérdida de masa de 75%; esta pérdida de masa se debe principalmente al corte de gasóleo, el cual, según literatura contiene hidrocarburos con puntos de ebullición entre 180-360 °C, coincidiendo con el termograma presentado. Finalmente pasados los 700ºC la muestra presenta un porcentaje de masa residual de 11,40% que corresponden a óxidos de hierro y otros metales contenidos en la emulsión W/O. El anexo B representa las gráficas de los análisis de TGA para la muestra No 1 y No 2 con herramientas del programa TRIOS-TGA.

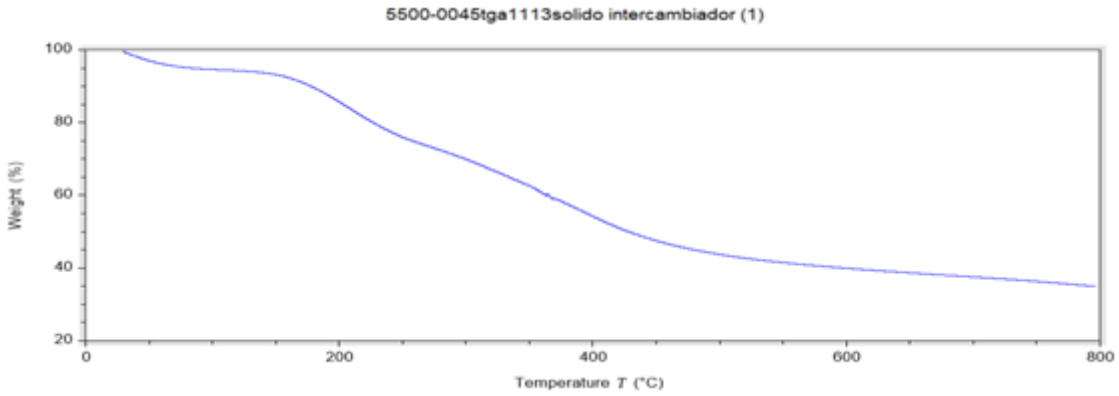
Figura 11. Gráfica del análisis de TGA para la muestra No 1.



El resultado de la prueba TGA para la muestra No 2 es mostrado en la Figura 12. En esta figura se puede observar que la presencia de agua es mínima, ya que al compararla con la muestra de los fondos la gráfica no presenta ningún comportamiento lineal antes de la primera curva en donde comienza la pérdida de masa. En el TGA de la muestra No 2 se obtiene una primera zona con una pérdida de masa que comienza a los 130°C con un porcentaje de masa en la prueba del 94% y finaliza en los 230ºC con un porcentaje de masa en la prueba del 79%, lo cual indica una pérdida de masa del 15% adjudicada al contenido de gasóleo en la muestra. En la figura 12 se denota una segunda zona, la cual inicia en 230°C y finaliza a los 482ºC con un porcentaje de pérdida de masa del 34%; esta pérdida de masa está relacionada con las moléculas de pesadas provenientes de los cortes de fondo del petróleo. Por último, al acercarse a los 800ºC se obtiene una masa residual del 35% en peso, característica de óxidos de hierro. Lo anterior sugiere que la muestra No 2 de sólido pulverizado se encontraba conformada por un complejo gasóleo-moléculas pesadas-óxidos de hierro; las moléculas pesadas pueden ser asfáltenos debido a su característica de emulsificante natural; la presencia de aromáticos fue verificada en los espectros IR de la sección anterior. También, las moléculas pesadas pueden ser parafinas, ya que, usualmente, la

precipitación de asfáltenos envuelve la precipitación de parafinas [21]. La presencia de complejos de hierro con cortes del petróleo ha sido confirmada en la literatura abierta [22]

Figura 12. Gráfica del análisis de TGA para la muestra No 2 sólida pulverizada.



5.3 ANÁLISIS PRÓXIMO TGA

Para el análisis del contenido de humedad, material volátil, carbón y cenizas se realizó un análisis próximo el cual está regido por la norma ASTM E1131. [23]. Basándose en lo dicho por León, Jiménez [24] el análisis próximo reporta para la muestra No 1, un porcentaje de humedad elevado del 38,41%, lo cual contrasta con el obtenido con la misma muestra pero secada en la balanza (4%).

---

[21] CHAVARRÍA GIL, S., & NIÑO SANDOVAL, A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado. (Pregrado). Universidad Industrial de Santander. 2010

[22] SILLANPAA M. & K PIRKANNIEMI. Recent Developments in Chelate Degradation,Environmental Technology, 22:7, 2001 791-801, DOI: 10.1080/095933322086180322

[23] RENE, A. . ASTM E1131-08 TGA. SCRIBD. Recuperado de: https://es.scribd.com/document/327124021/ASTM-E1131-08-TGA

[24] LEÓN, D., JIMÉNEZ, P. op. Cit.

La muestra No 1 pasado por la balanza tienen un alto contenido de material volátil de 75,08%, teniendo en cuenta que un alto contenido de materia volátil es característico de un eficaz proceso de pirolisis este valor está en el rango óptimo según lo reportado en la literatura, mientras que para la prueba de la muestra No 1 original su contenido de material volátil es de 45,56% esto debido a su alto contenido de humedad.

Tabla 4. Porcentajes obtenidos del análisis próximo aplicado a la muestra No 2.

Tipo de material	% Humedad	% Material volátil	% Carbón fijo	% Cenizas
Ensuciamiento pasado por la balanza	3,91	75,08	18,29	2,72
Ensuciamiento original	38,51	45,56	13,94	1,99

El porcentaje de cenizas fue bajo para ambas muestras 2,72% y 1,99% correspondiente a las muestras No 1 pasado por la balanza y la muestra No 1 original,respectivamente.

A partir del contenido de humedad, de cenizas y de material volátil se determinó por diferencia el carbón fijo el cual para la muestra pasada por balanza corresponde a 18,29% y 13,94% correspondiente a la muestra original. El porcentaje aproximado de hidrógeno en la fase orgánica corresponde al 31,62%. Este porcentaje de hidrógeno considera que el material volátil es solamente orgánico, y por esto resulta una elevada cantidad de hidrógeno, lo cual hace referencia a que en el material volátil se encuentran gases diferentes a material orgánico como por ejemplo el H_2S. Con lo anterior no es posible determinar un porcentaje de hidrógeno para esta fase.

Figura 13. Análisis próximo de la muestra del ensuciamiento pasada por la balanza

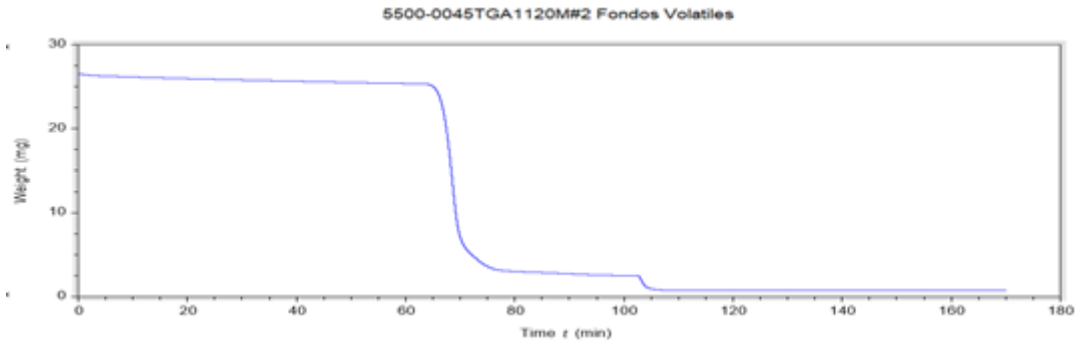


Figura 14. Análisis próximo de la muestra de ensuciamiento original.

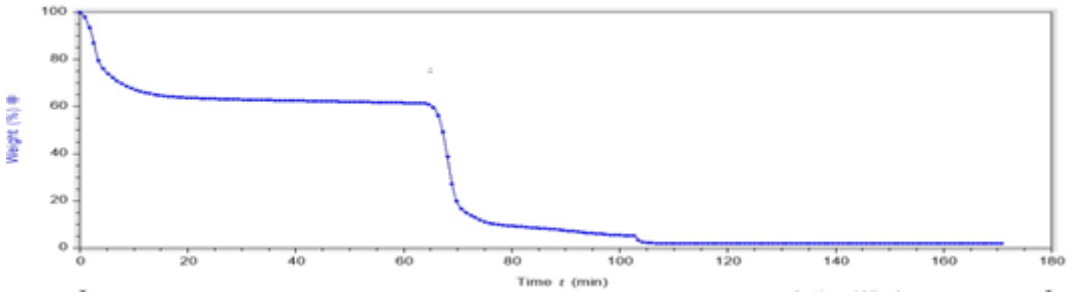


Tabla 5. Porcentajes obtenidos del análisis próximo a la muestra sólida.

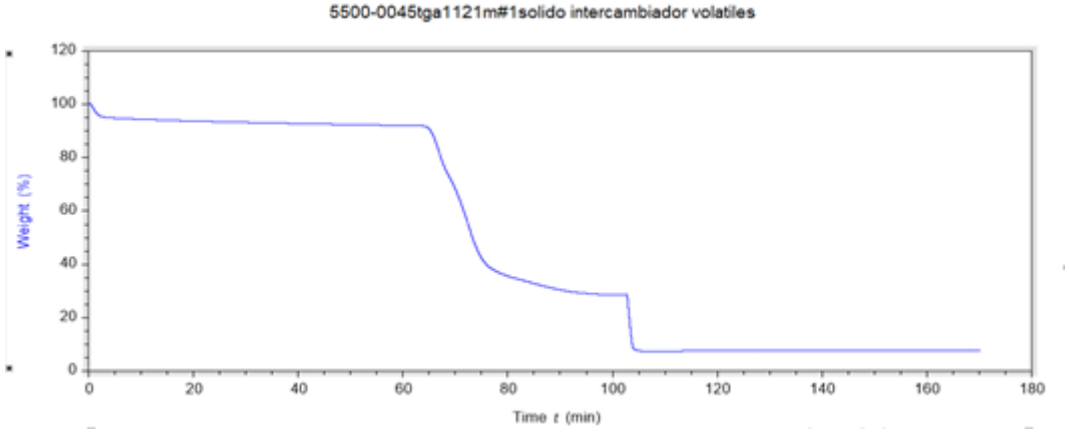
Tipo de material	% Humedad	% Material volátil	% Carbón fijo	% Cenizas
Sólido original	7,99	49,96	34,54	7,51

Para la muestra sólida No 2 se realizó la prueba únicamente a su muestra original ya que esta no presenta gran cantidad de humedad y no afecta a gran escala los resultados del análisis.

En el termograma, se observó una cantidad de humedad de 7,99% la cual se encuentra en un rango bajo ya que no sobrepasa el 10%. Su contenido de materia volátil representa el 49,96% de la muestra y las cenizas un 7,51%.

Al realizar el cálculo para encontrar el carbón fijo, se obtuvo un valor de 34,54% el cual evidencia la gran presencia de compuestos derivados del carbono que al ser expuestos a la pirólisis se descomponen en presencia del oxígeno. El porcentaje aproximado de hidrógeno en la fase orgánica corresponde al 15,42%. Este porcentaje fue calculado considerando que todo el material volátil corresponde a fase orgánica, en este caso al igual que la muestra No1 tampoco es posible calcular la cantidad de hidrógeno ya que en la fase volátil se encuentran residuos de azufre, probablemente de H_2S confirmado por la espectroscopia de fluorescencia de rayos x. Esta cantidad de azufre altera la cantidad de material volátil que se encuentra obtenido en el análisis próximo.

Figura 15. Análisis próximo de la muestra sólida original.



5.4 EXTRACCIÓN SOXHLET Y CROMATOGRAFÍA DE GASES

5.4.1 Procedimiento Inicial. La preparación de muestra se realizó tomando una cantidad de muestra de 15 mg de crudo, se adicionaron 10 μL de patrón de n-tetradecano de alta pureza 99.95% como estándar interno y se aforó a 1 mL con hexano, de esta dilución se tomaron 10 μL para inyección manual en el cromatógrafo de gases.

5.4.2 Condiciones cromatografía de gases. El análisis cromatográfico se realizó en un equipo cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 7890ª Series II acoplado a un detector selectivo de masas triple cuádruplo 5975C, sistema de ionización por impacto de electrones (70eV), analizador másico cuadrupolar, sistema de datos con una biblioteca de espectros WILEY 140 (150.000 espectros), las temperaturas de la cámara de ionización y la línea de transferencia se mantuvieron a 180 y 240 °C respectivamente. Los espectros de masas y las corrientes iónicas reconstruidas se obtuvieron en un rango de masas m/z 40-500. La temperatura del inyector fue de 250°C, flujo de gas de arrastre (Helio) de 1.5 mL/min, puerto de inyección Split/Splitless 1:100, columna apolar HP-5MS de 30 m x 0.25 mm D.I. x 0.33 μm d.f.. La programación de temperaturas fue inicialmente desde 60°C @5 °C/min hasta 80°C isoterma de 5 min @ 5°C/min hasta 120 isoterma por 5 minutos @3°C/min hasta 240 por 5 minutos de isoterma.

5.4.3 Muestra No 2 sólida

Figura 16. Cromatograma perteneciente al extracto de la muestra No 2 sólida sometida a extracción soxhlet.



Tabla 6. Datos obtenidos del cromatografo.

# Pico	Tiempo de retención (Min)	Compuesto	Altura del pico	Área bajo la curva	% coincidencialidad
1	8.704	N-(ciclohexilcarbonil)	180980	38454607	33
2	9.264	Pentano	2224205	634329367	86
3	9.674	Pentano	7700440	1234843507	91
4	11.630	Ciclopentano	9631889	6202350080	91
5	13.380	2-pentanona	218273	89419056	46
6	23.608	1-penteno-3-ona	133641	10840797	7
7	25.100	3,5,5-trimetil Hexilamina	59017	8226002	4
8	25.719	2-metileno-3-butenilamina	59018	10333786	9
9	27.168	Anilina	55885	23145936	9
10	28.770	Eicosano	166584	14564814	97
11	30.593	1-icosiano	45990	4136258	3
12	31.649	Tetradecano	9551994	2525397967	98
13	32.068	Tetradecano	9643377	1302481239	98
14	34.179	Pentadecano	1345357	121390828	98
15	35.748	Etil 3-formilpropionato	39976	5785600	9
16	37.562	2h-3,9a-metano-1-benzoxepina	8460	2672457	1

Los resultados de la Tabla 6 confirman la presencia de moléculas pesadas de parafina en la muestra sólida No 2. Por medio de la extracción soxhlet y del análisis cromatográfico fue posible la identificación de parafinas tales como tetradecano ($C_{14}H_{30}$), pentadecano ($C_{15}H_{32}$) y eicosano ($C_{20}H_{42}$) con un porcentaje de coincidencialidad por encima del 90%. Estos compuestos tienen concurrencias con los resultados de técnicas como calorimetría TGA y espectrometría IR explicadas anteriormente.

5.4.4 Muestra No 1 emulsionada. La Figura 17 muestra el cromatograma resultante del extracto obtenido con la técnica soxhlet aplicada a la muestra No 1; la Tabla 7 presenta los compuestos encontrados en el cromatograma. Según esta figura, el cromatograma resultante de la muestra No 1 exhibe un mayor número de picos que el correspondiente para la muestra No 2, lo cual indica mayor presencia de compuestos volátiles en la primera muestra; esto coincide con los resultados del análisis TGA. Los primeros 5 picos arrojados para cada muestra son equivalentes y hacen referencia a compuestos pertenecientes al solvente utilizado para la extracción.

En la muestra No 1 es posible identificar la presencia de algunos alcanos y aminas en el extracto (Tabla 7), tales como Tridecano ($C_{13}H_{28}$), Tetradecano ($C_{14}H_{30}$), Dodecilamina ($C_{12}H_{27}N$), 1-tetradecanamina, con un porcentaje de coincidencia entre 60 y 98%; la presencia de aminas fue visualizada previamente por los respectivos espectros IR.

Figura 17. Cromatograma perteneciente al extracto de la muestra No 1 sometida a extracción soxhlet.

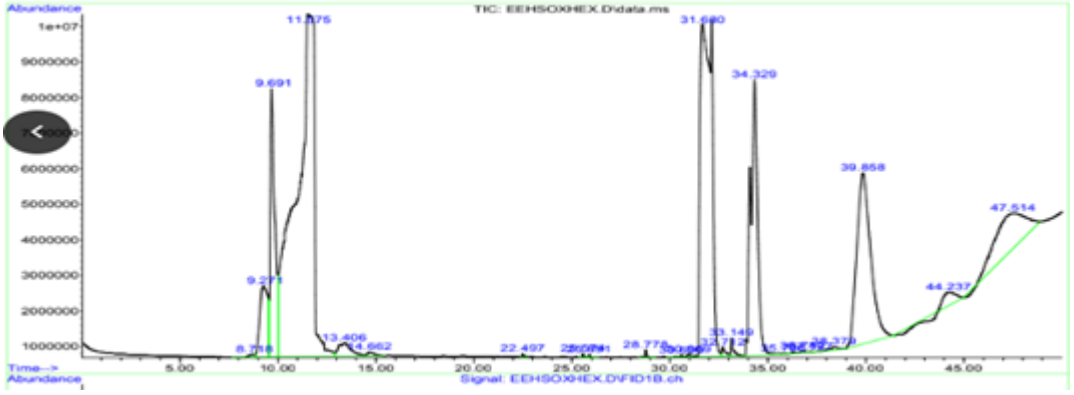


Tabla 7. Datos obtenidos del cromatografo.

# Pico	Tiempo de retención (min)	Compuesto	Altura del pico	Área bajo la curva	% Coincidencia
1	8.718	Ácido benzenesulfonico	75622	14418967	9
2	9.271	Pentano	1994140	550153189	90
3	9.691	Pentano	7281580	1246776323	94
4	11.575	Ciclopentano	9604620	6331178526	91
5	13.406	Ciclopentanol	375394	161711995	47
6	14.662	1-ciclopenteno-3-ona	102683	26971760	9
7	22.497	1-butanamina	86580	6962462	10
8	25.574	Ciclohexano	91707	5919198	23
9	25.891	Acido ciánico	67540	4179997	4
10	28.778	Tridecano	197437	13146939	53
11	30.600	1-heptadecanamina	57461	6442282	33
12	30.969	2-metilundecanal	82379	10906579	52
13	31.680	Tetradecano	9329582	3874450981	98
14	32.712	2-propenamida	250922	29517040	64
15	33.149	2-pentanona	490453	42268896	22
16	34.329	1-dodecanamina	7713177	1899099422	91
17	35.796	Etanamina	16286	2758254	9
18	36.782	Propanal	59079	12613960	5
19	37.197	Etanamina	19196	2730846	9
20	38.379	Ciclotrisiloxano	86064	26476174	20
21	39.858	1-tetradecanamina	4812384	2376968275	64
22	44.237	Bencenoetanamina	373065	71064010	35
23	47.514	Ácido hexadecanoico	980230	1127791369	59

5.5 ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Condiciones de la prueba:

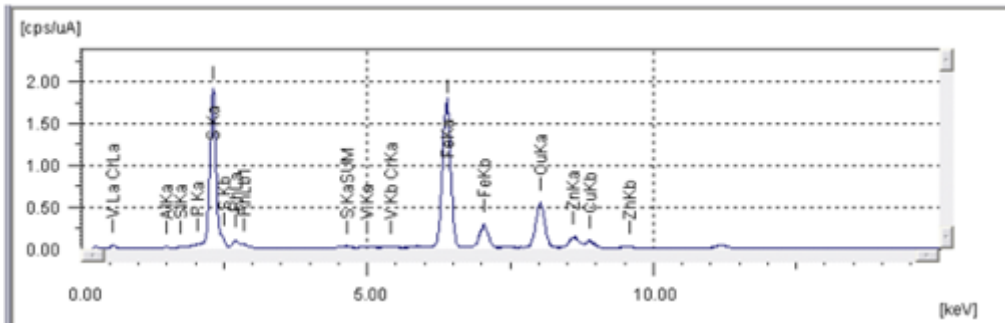
Tabla 8. Parámetros para la espectroscopia de fluorescencia de rayos x.

Nombre	Análisis de Espectroscopia de fluorescencia de rayos X
Equipo experimental	SHIMADZU EDX-800 HS
Tratamientos a la muestra	Ninguno
Condiciones de operación	Vacío-Colimador: 10mm- Detección de óxidos
Normas aplicadas	NA

El análisis de espectrometría de fluorescencia de Rayos X fue aplicado a la muestra No 2 de sólido pulverizado. Los resultados de este análisis son presentados en la Figura 18 y en la Tabla 9. En la figura 18 se muestran las líneas de transición de los elementos presentes en la muestra, donde se manifiesta una mayor proporción de azufre (S) alrededor de los 2,2 keV, que corresponde a la línea de mayor predominancia que es Ka y la línea Kb que aparece alrededor de los 2,5 keV. También, la Figura 11 muestra contenido de hierro (Fe) alrededor de los 6,3 keV correspondiente a la línea Ka y 7,1 keV para la línea Kb. Es importante tener en cuenta la aparición de las dos líneas Ka y Kb ya que esto nos comprueba la presencia del elemento. Según los resultados de esta prueba, la muestra presenta evidencia cualitativa para: Azufre (S), Cromo (Cr), Aluminio (Al), Silicio (Si), Fósforo (P), Rodio (Rh), Hierro (Fe), Vanadio (V), Manganeso (Mn), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Cinc (Zn), y Selenio (Se).

El azufre detectado por la prueba puede corresponder a compuestos heterocíclicos de la fase orgánica que son arrastrados por el material sólido, posiblemente debido a los complejos de hierros y sus óxidos que se forman de la parte. De otro lado, la presencia de H2S en las aguas aceitosas puede conllevar a la inclusión del azufre en los complejos de óxido de hierro.

Figura 18. Espectro de fluorescencia de rayos X aplicada a la muestra sólida pulverizada.



En cuanto a los resultados cuantitativos de la prueba, la Tabla 9 presenta el contenido porcentual de elementos en términos de sus óxidos relacionados. Probablemente, el hierro y el cobre se encuentren en un proporción importante en forma de sus correspondientes óxidos; el azufre puede encontrarse formando sulfuro de hierro. Asimismo, el material cuenta con una cantidad inferior de selenio, zinc, fósforo y aluminio, así como trazas de silicio, vanadio, manganeso, cromo y níquel; estos elementos menores provienen de los crudos pesados

Cruzando la información obtenida del análisis de rayos X y los resultados del TGA es posible sugerir que el ensuciamiento exhibido por el intercambiador en el fondo de la torre de absorción en la unidad de tratamiento de aguas agrias de la GRB proviene de la formación de un complejo, en donde intervienen moléculas de los cortes pesados del petróleo como parafinas y asfaltenos, junto con óxidos de hierro y el azufre contenido en el afluente.

Tabla 9. Resultados cuantitativos muestra sólida (Reporte original SHIMADZU EDX – 800HS)

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
SO3	51.441 %	(0.118)	Quan-FP	S Ka	22.691
Fe2O3	24.899 %	(0.055)	Quan-FP	FeKa	184.214
CuO	11.651 %	(0.035)	Quan-FP	CuKa	104.035
SeO2	3.300 %	(0.016)	Quan-FP	SeKa	40.185
ZnO	2.932 %	(0.017)	Quan-FP	ZnKa	31.532
P2O5	2.200 %	(0.050)	Quan-FP	P Ka	0.579
Al2O3	1.905 %	(0.065)	Quan-FP	AlKa	0.172
SiO2	0.916 %	(0.044)	Quan-FP	SiKa	0.154
V2O5	0.310 %	(0.015)	Quan-FP	V Ka	0.960
MnO	0.178 %	(0.009)	Quan-FP	MnKa	1.174
Cr2O3	0.142 %	(0.009)	Quan-FP	CrKa	0.741
NiO	0.126 %	(0.008)	Quan-FP	NiKa	0.852

6. CONCLUSIONES

Los principales resultados del desarrollo del presente documento corresponden a:

1. La separación de la fase orgánica de la fase sólida constituyente de las muestras de aguas aceitosas afluentes a la U-4840 de la GRB condujo a la identificación de cortes livianos y cortes pesados del crudo. Los cortes livianos se encuentran en mayor proporción en la fase orgánica, mientras que la fase sólida contiene la mayor proporción de corte pesado.
2. El análisis IR de las muestras líquidas y sólidas permitió la identificación de compuestos como parafinas, aromáticos y aminas constituyentes de las aguas aceitosas afluentes de la unidad U-4840. Asimismo, el análisis TGA mostró que el contenido de corte liviano en la muestra emulsionada correspondió a 45,56%, mientras que el contenido de corte pesado en la muestra sólida fue de alrededor de 34,54%.
3. Los resultados de la cromatografía aplicada a los extractos de las muestras tratadas con la técnica soxhlet permitió identificar moléculas aromáticas, aminas y parafinas constituyente de la emulsión. Asimismo, moléculas de parafinas fueron identificadas en el extracto de la muestra sólida. Estos resultados son coincidentes con los obtenidos del TGA y del IR. También, la muestra sólida analizada por espectrometría de fluorescencia de rayos X mostró una gran cantidad de azufre y de hierro. Con esto y los resultados del TGA es posible sugerir que el ensuciamiento que presentan los equipos en la unidad de tratamiento de aguas agrias se debe a la formación de un complejo en donde intervienen moléculas de parafina, moléculas de asfáltenos, óxidos de hierro y azufre.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO, J. Evaluación de la eficiencia de intercambiadores de calor mediante el comportamiento del factor de ensuciamiento en plantas de olefinas. (Tesis de Maestría). Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. 2012

ARANBERRY, I., BINKS, B., CLINT, J. and FLETCHER, P. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2006 Recuperado de: http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf

BAJAJ M., GALLERT C. and WINTER J.. Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor. Bioresource Technology, (99), 2008 8376–8381.

CHAVARRÍA GIL, S., & NIÑO SANDOVAL, A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado. (Pregrado). Universidad Industrial de Santander. 2010

CONDORCHEM ENVITECH Tratamiento de aguas aceitosas 2019. Recuperado de https://condorchem.com/es/tratamiento-de-aguas-aceitosas/ .

CROMATOGRAFÍA DE GASES. Repositorio, Madrid, España.

DEPA.FQUIM.UNAM.MX. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IR-tablas_35276.pdf

DOCPLAYER.es. . Ensuciamiento de superficies de intercambio calorífico el impacto del ensuciamiento en intercambiadores de calor - PDF. Recuperado de: https://docplayer.es/17871949-Ensuciamiento-de-superficies-de-intercambio-calorifico-el-impacto-del-ensuciamiento-en-intercambiadores-de-calor.html

ESPECTROMETRIA . Espectrometría infrarroja. Recuperado de: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja

GÓMEZ OROZCO, L., & CAPERA URREGO, A. Modelos de Ensuciamiento en Intercambiadores de Calor Tubulares en Sistemas indirectos en Procesos uHt en la Industria Láctea. Publicaciones E Investigación 2016, 10, 95. doi: 10.22490/25394088.1590

ISHAK, S., MALAKAHMAD, A., & HASNAIN Isa, M. Refinery wastewater biological treatment: A short review. Journal Of Scientific & Industrial Research, (71), 2012 251-256.

LEÓN, D., JIMÉNEZ, P. Evaluación de la obtención de hidrocarburos mediante pirólisis a partir de residuos de HDPE y LDPE. (Tesis pregrado). Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. 2018

LLAMAS GUTIERREZ, A. Estudio de Técnicas para el Control del Ensuciamiento en Equipos de Intercambio (Pregrado). Universidad de Sevilla. 2017

RED DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE COLOMBIA Resolución 631 de 2015 - Parámetros vertimientos -. 2019. Recuperado de https://www.rds.org.co/es/recursos/resolucion-631-de-2015-parametros-vertimientos

RENE, A. . ASTM E1131-08 TGA. SCRIBD. Recuperado de: https://es.scribd.com/document/327124021/ASTM-E1131-08-TGA

SANDOVAL, CAnálisis del ensuciamiento en los intercambiadores de fondo E 4841A y E 4841B de la unidad despojadora de aguas agrias U-4840 de la refinería de Barrancabermeja (GRB): origen, modelamiento y simulación en estado pseudo-estable (Tesis doctoral).Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 2017

SILLANPAA M. & K PIRKANNIEMI. Recent Developments in Chelate Degradation,Environmental Technology, 22:7, 2001 791-801, DOI: 10.1080/095933322086180322

SSTTI.UA.ES. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Recuperado de: https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html

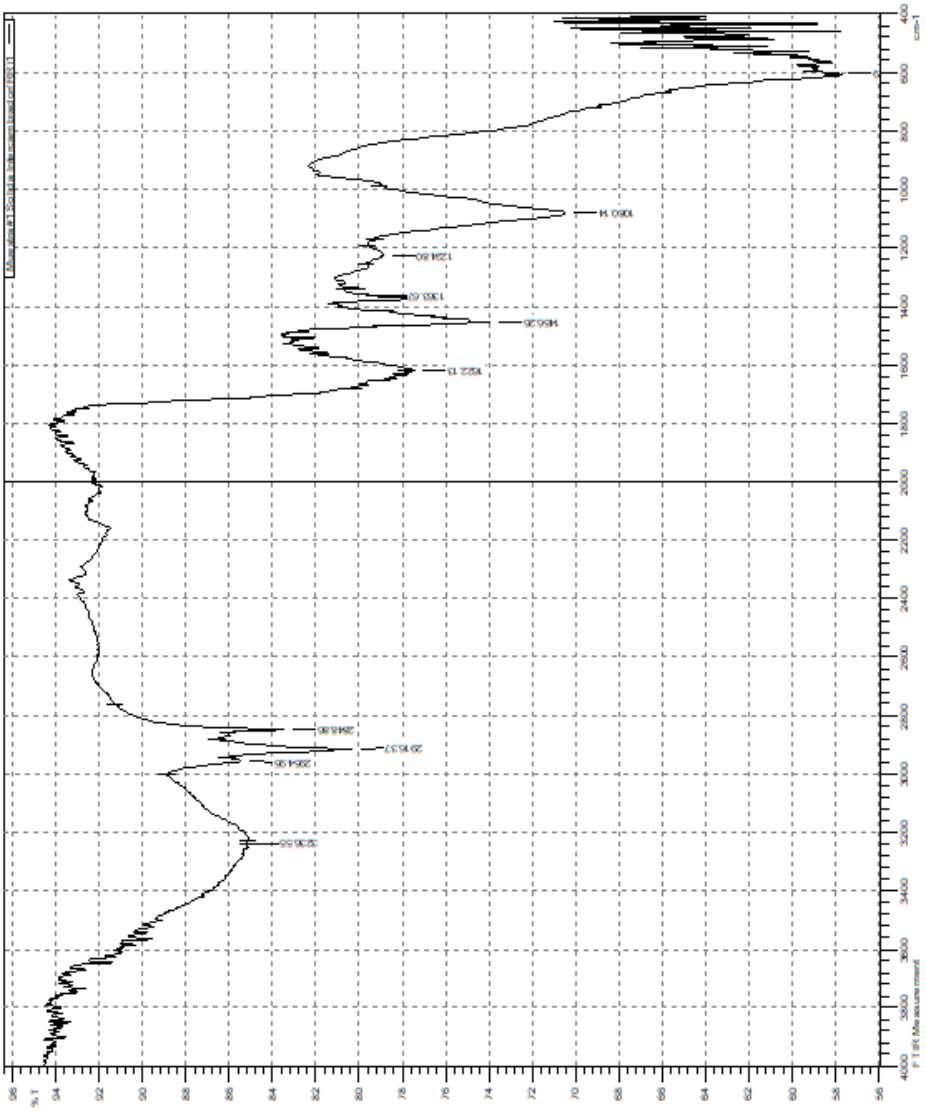
TORRES, K., GUTIÉRREZ, M. Estado del arte de las tecnologías más utilizadas en las refinerías de américa para el tratamiento de aguas residuales. n/a. 2017 Recuperado de: https://bibliotecadigital.usb.edu.co/bitstream/10819/5253/1/Estado%20del%20arte%20de%20las%20tecnolog%C3%ADas_Kelly%20Torres%20O_2017.pdf

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID. Recuperado de: https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm

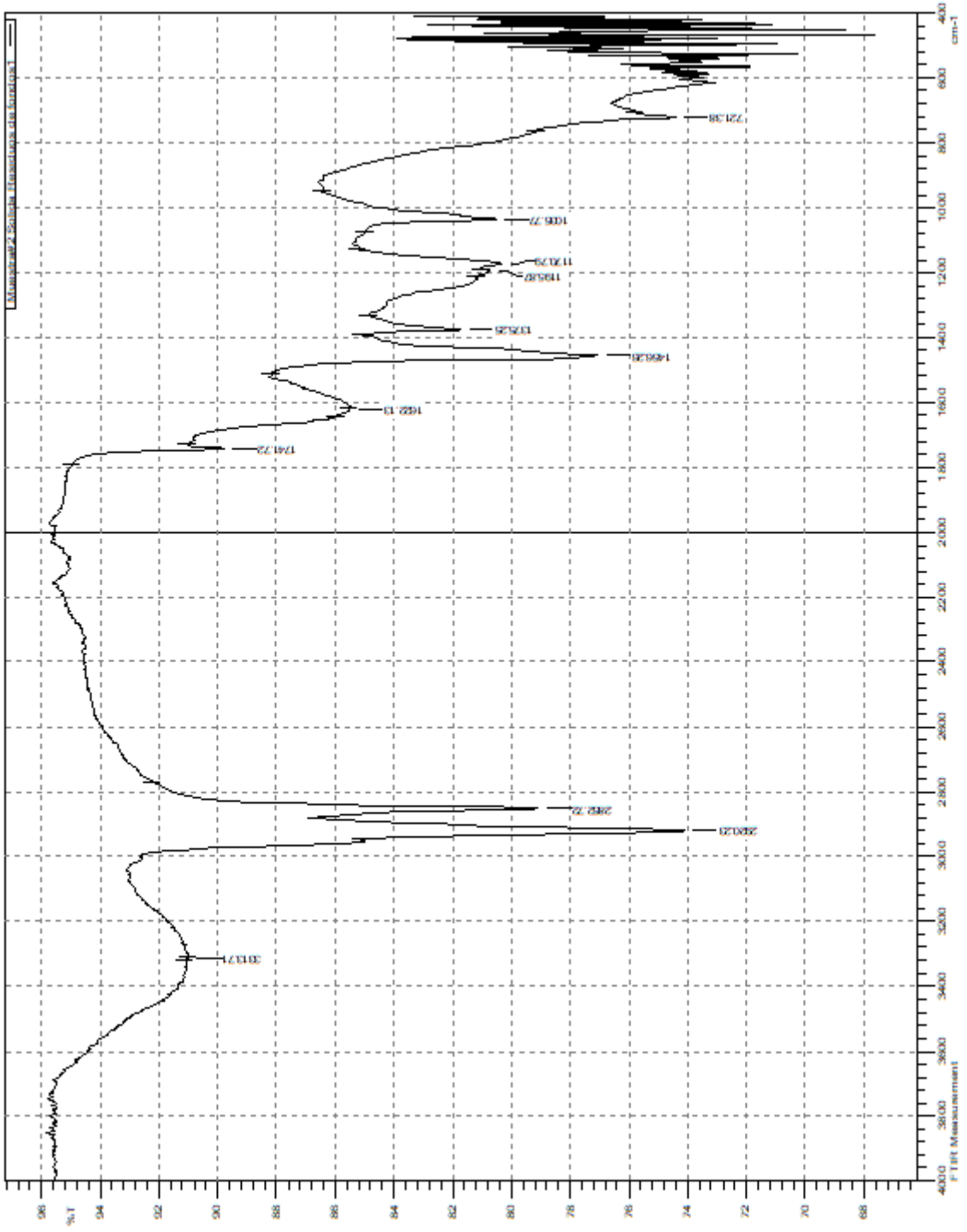
VILLA, M., PEDROZA, G. And RODRÍGUEZ, G. Efecto de la concentración y tipo de surfactantes en la estabilización de emulsiones agua/aceite. V Simposio de Tecnología Avanzada 24 - 29 de junio de 2010. México D. F. 2010

ANEXOS

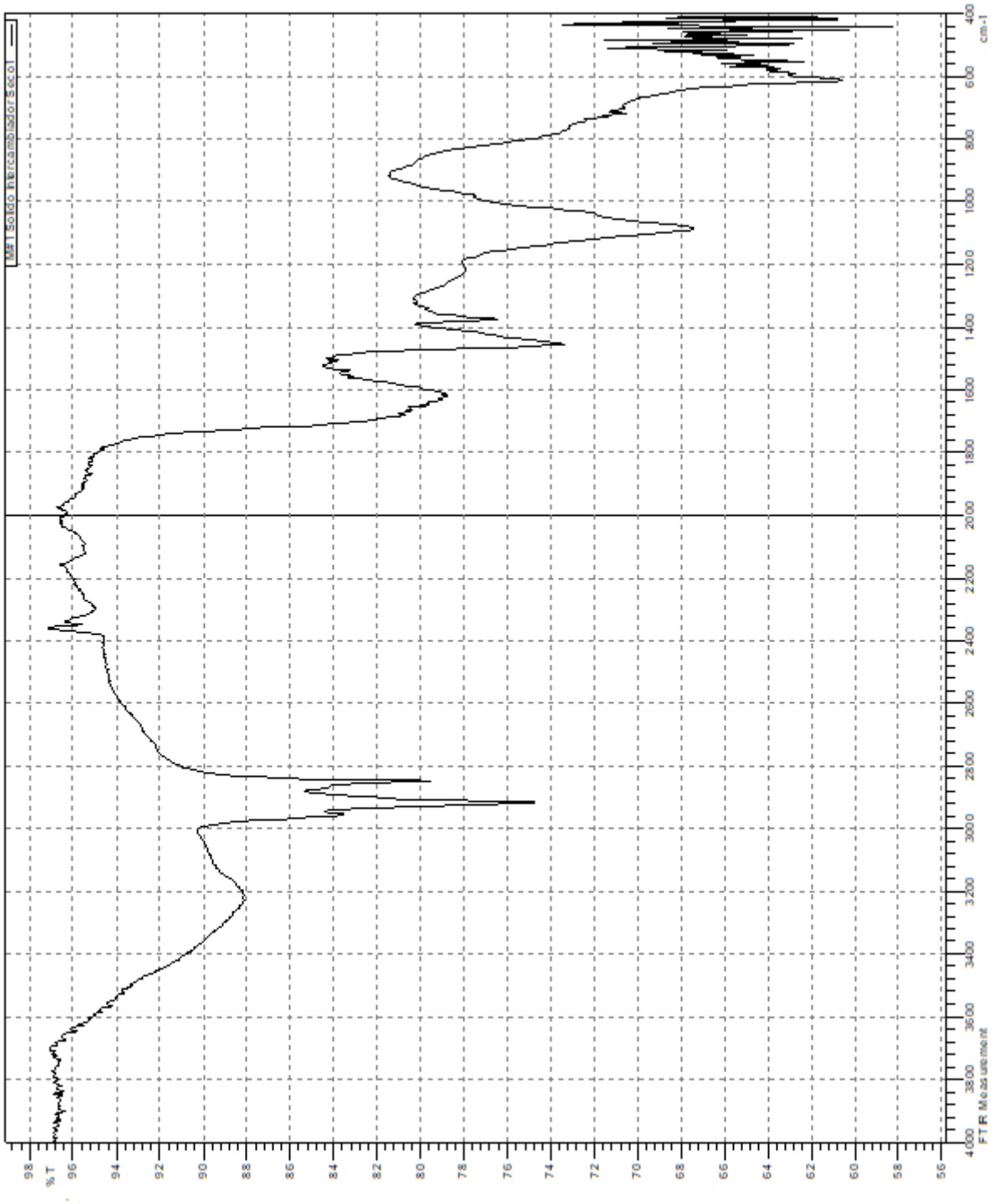
Anexo A. Espectrogramas de infrarojo



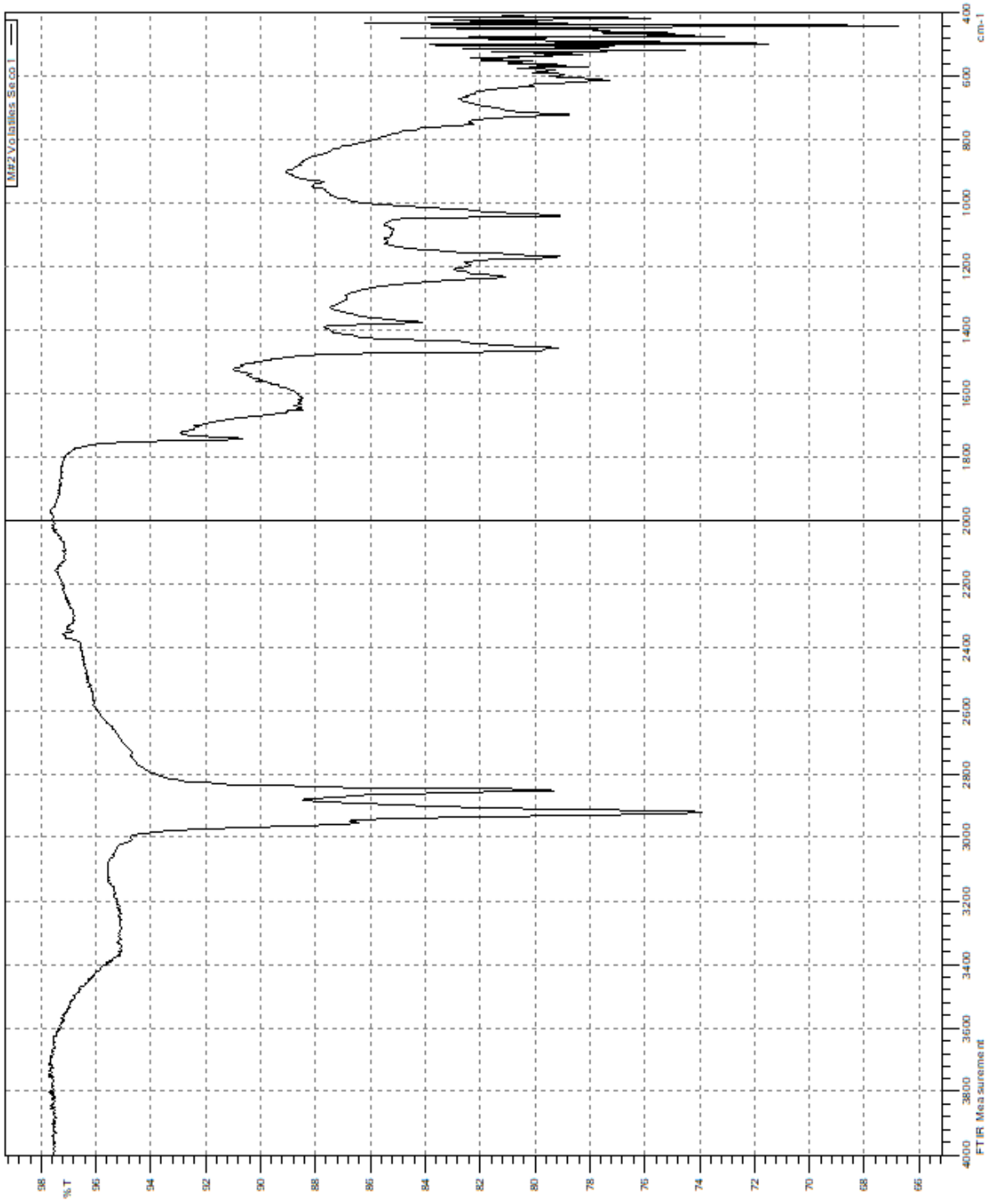
ANEXO A.1 .1 Espectro IR de la muestra No 2 de sólido pulverizado con su contenido de humedad original.



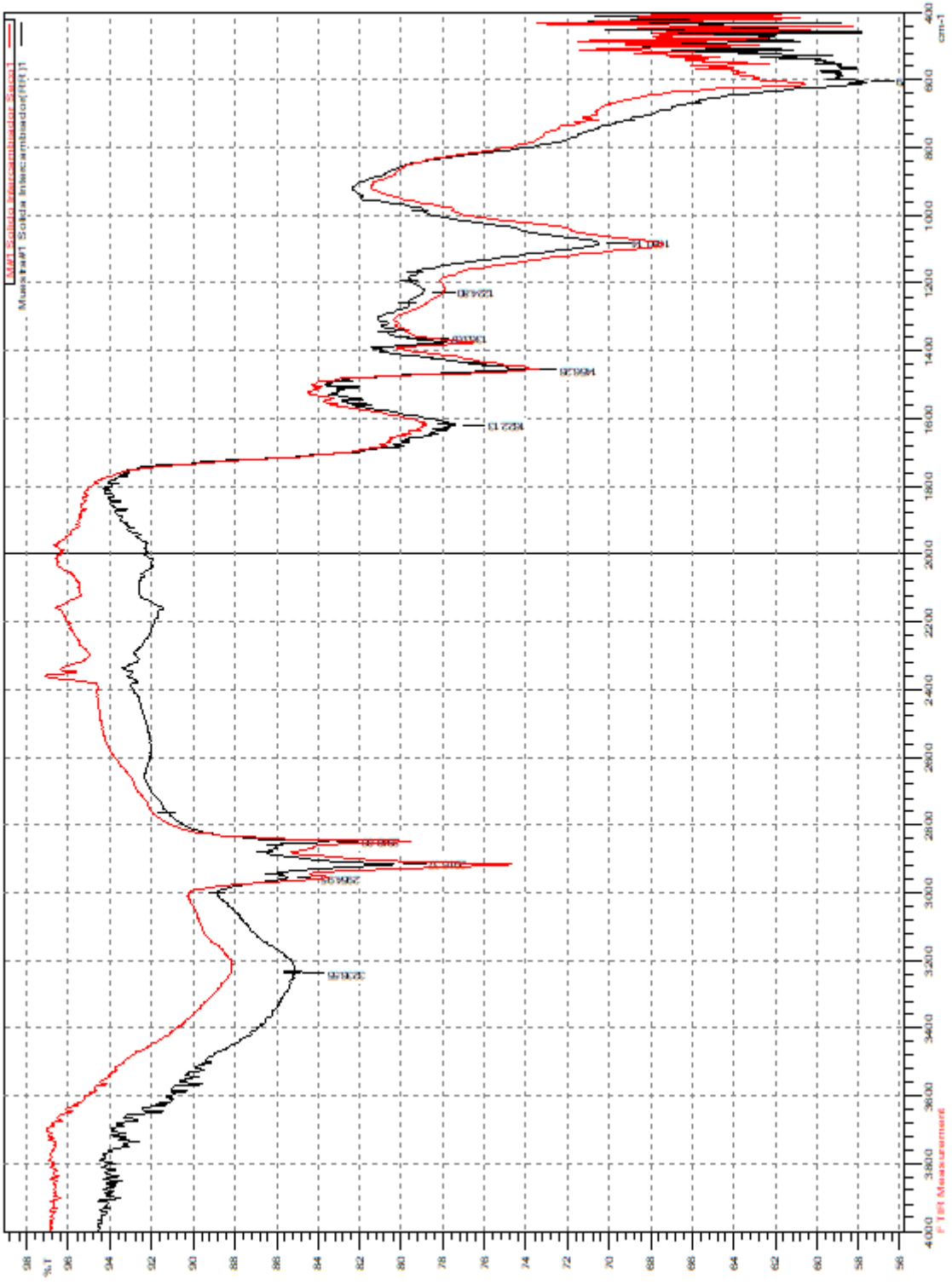
ANEXO A.1.2. Espectro IR de la muestra No 1 de fase orgánica con su contenido de humedad



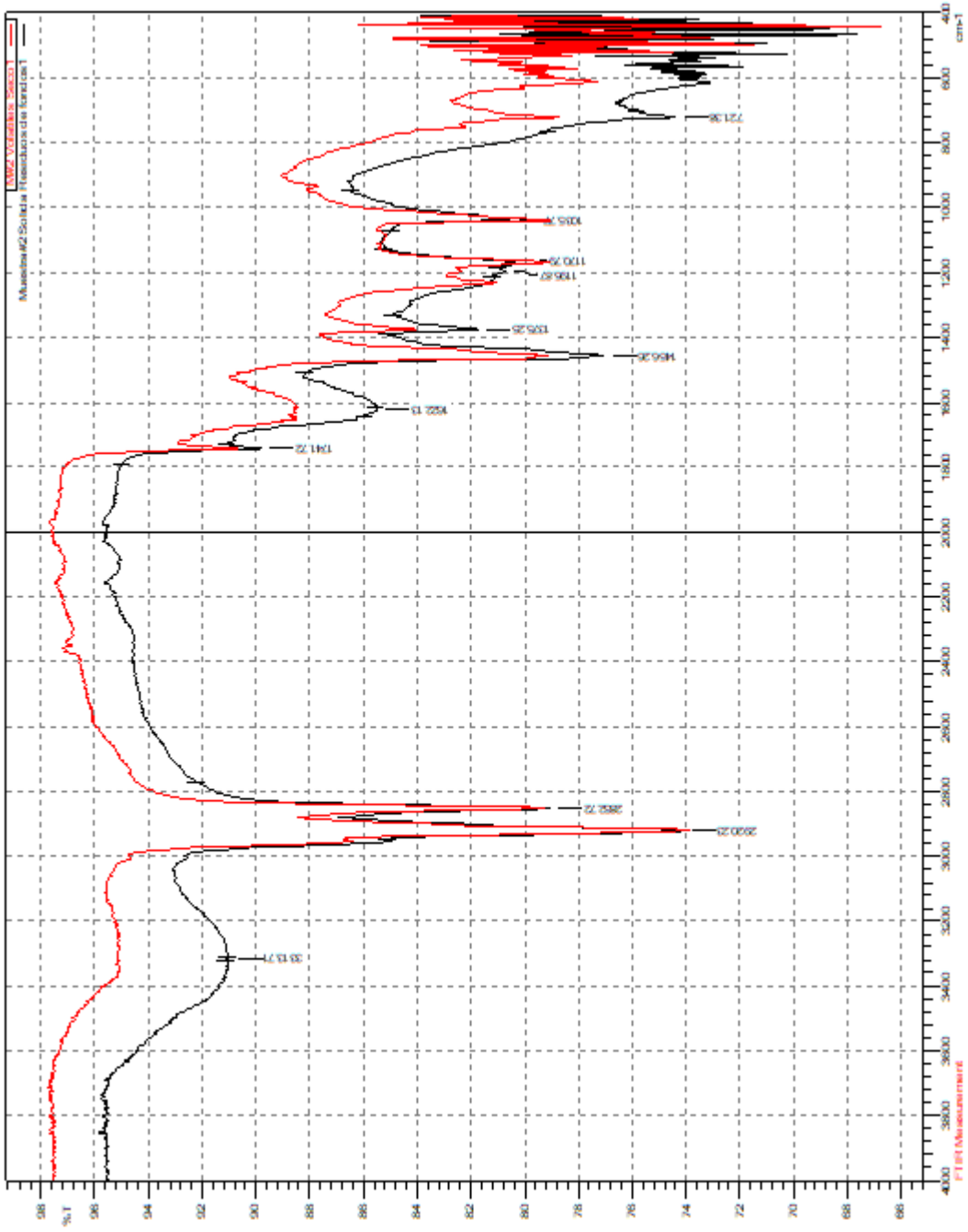
ANEXO A.1.3 Espectro IR de la muestra No 1 secada en la balanza.



ANEXO A.1.4 Espectro IR de la muestra No 2 secada en la balanza

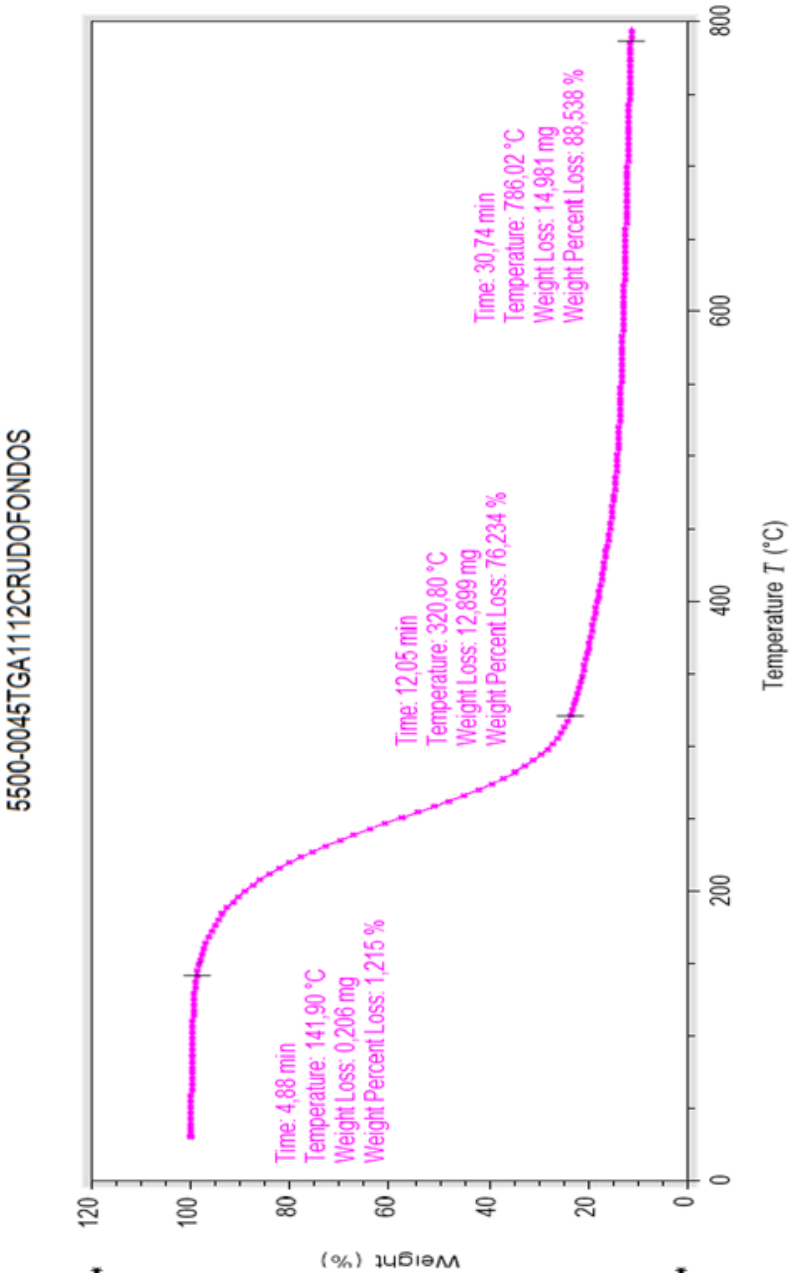


ANEXO A.1.5 Espectros infrarrojo de la muestra No 2 sólida superpuesta con la muestra No 2 secada en la balanza analítica.

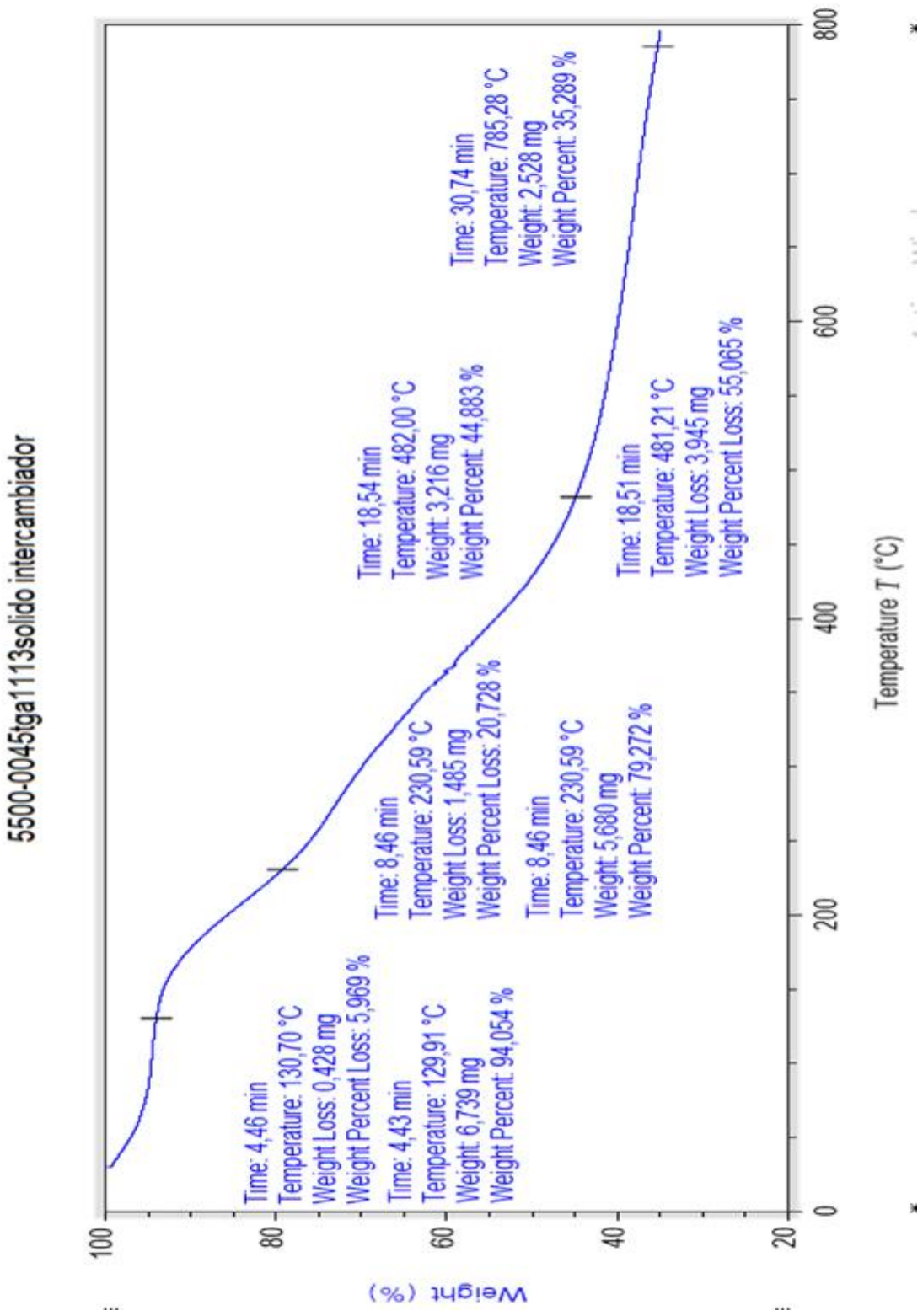


ANEXO A.1.6 Espectrogramas de infrarrojo aplicados a la muestra No 1 superpuesta con la muestra No 1 secada en la balanza analítica.

Anexo B. Termogramas DE TGA

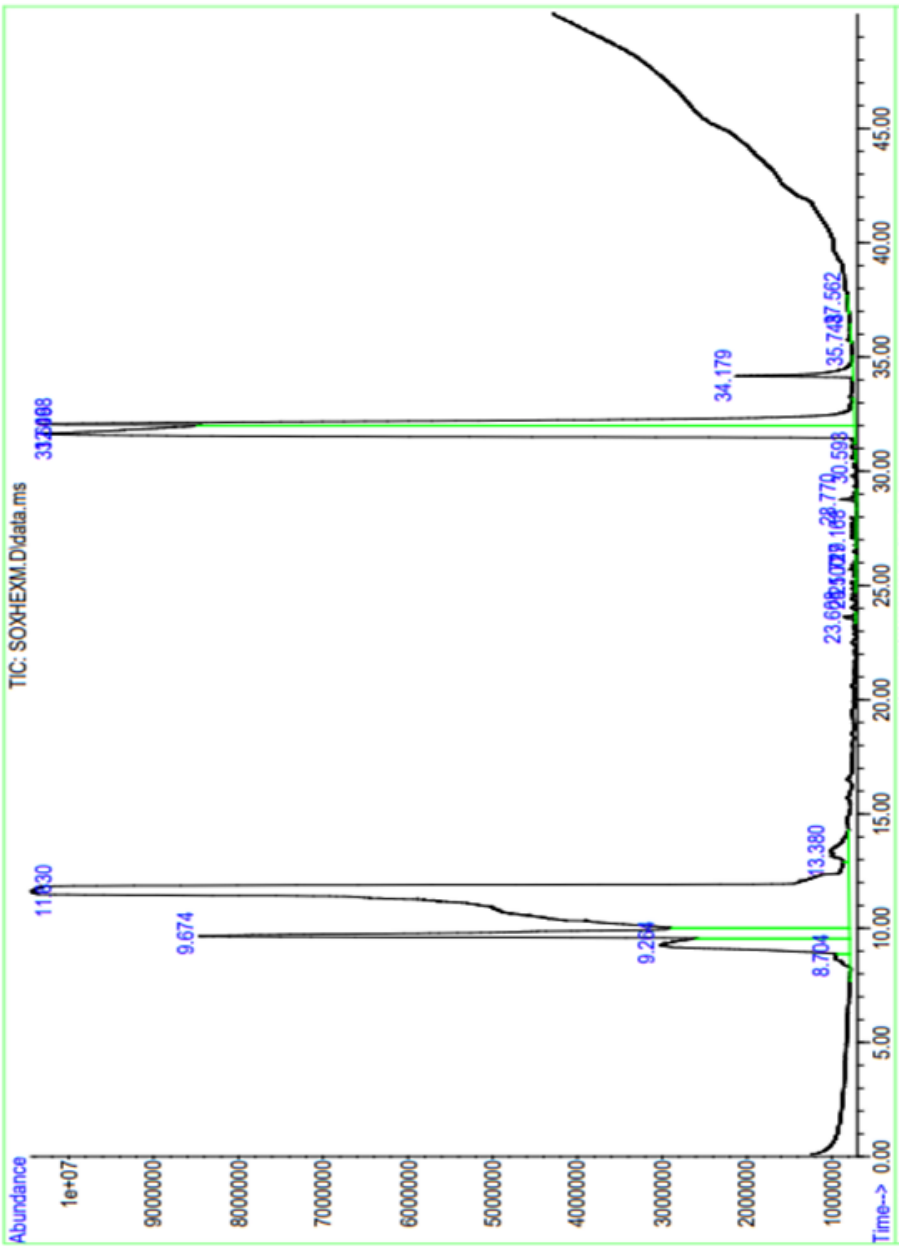


ANEXO B.1.1 Análisis de TGA para la muestra No 1.

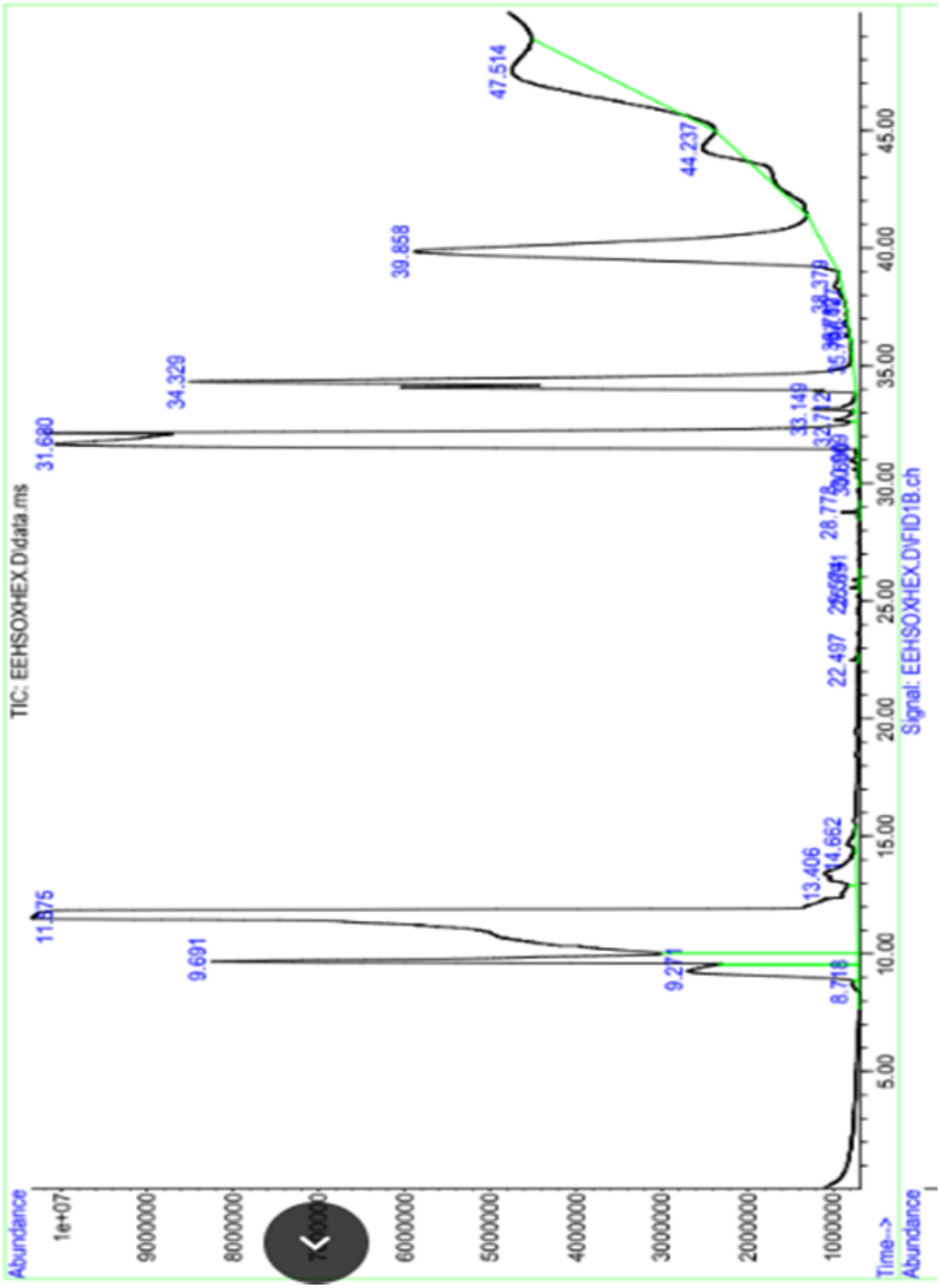


ANEXO B.1.2 Analisis de TGA para la muestra No 2.

Anexo C. Cromatogramas de GC



ANEXO C.1 Cromatograma perteneciente al extracto de la muestra No 2 sólida sometida a extracción soxhlet.



ANEXO C.2 Cromatograma perteneciente al extracto de la muestra No 1 sometida a extracción soxhlet.