



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O)
EMPLEANDO NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS SINTETIZADAS DE
FUENTES NATURALES Y POR CO-PRECIPITACIÓN**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

ING. JUAN MANUEL MAGAÑA PIÑA

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. IGNACIO CUAUHTÉMOC LÓPEZ

Declaración de Autoría y Originalidad

En la ciudad de Cunduacán, el día 16 del mes agosto del año 2024, el que suscribe, Juan Manuel Magaña Piña, alumno del Programa de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales con el número de matrícula 222a16001, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor (a) (es) de la Tesis presentada para la obtención del grado de Maestro en Ciencias y titulada DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O) EMPLEANDO NANOPARTICULAS MAGNETICAS SINTETIZADAS DE FUENTES NATURALES Y POR CO-PRECIPITACIÓN dirigida por el Dr. Ignacio Cuauhtémoc López.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Villahermosa, Tabasco a 16 de agosto 2024.



Ing. Juan Manuel Magaña Piña



UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



2024
Felipe Carrillo
PUERTO

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco a 16 de agosto de 2024

**ING. JUAN MANUEL MAGAÑA PIÑA
PASANTE DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
PRESENTE**

Por medio de la presente me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O) EMPLEANDO NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS SINTETIZADAS DE FUENTES NATURALES Y POR CO-PRECIPITACIÓN"**; en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** y obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPVWJP'DRA.EAM/jkal

Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 16 de agosto de 2024

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O) EMPLEANDO NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS SINTETIZADAS DE FUENTES NATURALES Y POR CO-PRECIPITACIÓN.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES



ING. JUAN MANUEL MAGAÑA PIÑA

TESTIGOS



Dr. Ignacio Cuauhtémoc López



Dra. Adriana Guadalupe Jiménez
Vázquez

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Tabla de contenido

1	Introducción	3
2	Antecedentes y Generalidades	5
2.1	Emulsiones de Petróleo	5
2.1.1	Distribución de Tamaños de Gota	7
2.1.2	Viscosidad de las Emulsiones.....	8
2.1.3	Estabilidad de Emulsiones	10
2.2	Desestabilización de Emulsiones de Petróleo	11
2.2.1	Desemulsificación	11
2.2.2	Desestabilización de Emulsiones	11
2.2.3	Mecanismos Involucrados en la Desemulsificación.....	12
2.2.4	Métodos de Desemulsificación.....	12
2.3	Generalidades de los Óxidos de Hierro.....	17
2.4	Propiedades Magnéticas de los Óxidos de hierro	18
2.4.1	Superparamagnetismo	22
2.4.2	Función de Langevine	26
2.5	Nanopartículas Magnéticas.....	27
2.5.1	Nanopartículas Magnéticas de Precursores Naturales	28
2.5.2	Aplicaciones	30
3	Justificación	35
3.1	Hipótesis.....	35
3.2	Preguntas de Investigación.....	35
4	Objetivo General.....	36
4.1	Objetivos Específicos.....	36
5	Materiales y Métodos	37
5.1	Materiales	37
5.2	Síntesis de Nanopartículas Magnéticas Sintéticas (SMNP)	37
5.3	Síntesis de Nanopartículas Magnéticas Minerales (MMNP).....	37
5.4	Funcionalización de Nanopartículas Magnéticas	38
5.5	Caracterización de materiales.....	38
5.5.1	Difracción de Rayos X (DRX)	38
5.5.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
5.5.3	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	39

5.5.4	Magnetometría de Corriente Directa (DC)	39
5.6	Pruebas de Desemulsificación	39
6	Resultados.....	40
6.1	Caracterizaciones	40
6.1.1	Nanopartículas Magnéticas Sintéticas (SMNP) y Nanopartículas Magnéticas Minerales (MMNP)	40
6.1.2	Caracterización de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas con SDBS	45
6.2	Pruebas de Desemulsificación.....	53
7	Conclusiones.....	57
8	Perspectivas	58
9	Referencias.....	59

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades Físicas y magnéticas de los óxidos de hierro 17

Tabla 2. Eficiencia de Desemulsificación de SMNP y MMNP a diferentes concentraciones

..... 54

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de Figuras

Figura 1. Tipos de Emulsiones mas comunes.....	6
Figura 2. Distribución de tamaño de gota y estabilidad.....	7
Figura 3. Viscosidades de emulsiones muy compactas a 125°F.....	9
Figura 4. Viscosidad relativa de emulsiones	10
Figura 5. Formulas moleculares de demulsificantes típicos. EO= Oxido de Etileno PO= Oxido de propileno.....	16
Figura 6. Estructuras cristalinas de (a) Hematita y (b) Magnetita	18
Figura 7. Alineación de momentos magnéticos individuales en diferentes tipos de material.....	19
Figura 8. Magnetización M en función del campo magnético H.....	
Figura 9. Temperatura de Morin de la hematita en función del diámetro de las partículas.....	21
Figura 10. Patrones de difracción de a) SMNP b) MMNP y c) magnetita (PDF-1539747)	41
Figura 11. a) Imagen TEM de SMNP mostrando histograma de tamaño de partícula. b) planos cristalinos identificados en una partícula de la imagen TEM	42
Figura 12. a) Imagen TEM de SMNP mostrando histograma de tamaño de partícula. b) planos cristalinos identificados en una partícula de la imagen TEM	43
Figura 13. Curvas de Magnetización (M) contra Campo (H) de: a) SMNP y b) MMNP..	45
Figura 14. Patrones de Difracción de Rayos X de: a) SMNP y b) MMNP después del recubrimiento con SDBS.	47
Figura 15. Espectro de Transmitancia FT-IR de SMNP antes (negro) y después del recubrimiento (rojo)	48
Figura 16. Espectro de Transmitancia FT-IR de MMNP antes (negro) y después del recubrimiento (verde).....	49
Figura 17. Micrografías TEM de SMNP@SDBS (a) y MMNP@SDBS (b)	50
Figura 18. Curvas de Magnetización (M) contra Campo (H) de: a) SMNP y b) MMNP funcionalizadas	52
Figura 19. ilustración de la metodología para las pruebas de desemulsificación.	53
Figura 20. Gráfico de dispersión de eficiencia de desemulsificación de SMNP@SDBS (negro) y MMNP@SDBS (rojo)	55

Titulo

DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O) EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS SINTETIZADAS DE FUENTES NATURALES Y POR CO-PRECIPITACIÓN.

Resumen

Este estudio aborda los desafíos asociados con las emulsiones de petróleo-agua en la industria petrolera, que afectan la eficiencia de la producción de hidrocarburos y presentan riesgos ambientales. El objetivo principal de la investigación es desarrollar métodos más efectivos y sostenibles para el tratamiento de estas emulsiones mediante el uso de nanopartículas magnéticas (MNPs).

Se sintetizaron y caracterizaron MNPs obtenidas a partir de fuentes naturales locales ricas en hierro y por medio de coprecipitación. Estas nanopartículas presentan propiedades magnéticas que permiten su fácil separación de las emulsiones utilizando un campo magnético externo. Además, se modificaron las propiedades superficiales de las MNPs para optimizar su interacción con las emulsiones.

Los resultados demostraron que las MNPs recubiertas por surfactantes son eficaces en la separación de emulsiones de petróleo-agua, lo que podría mejorar la eficiencia en la producción de hidrocarburos y reducir el impacto ambiental en el futuro.

Las conclusiones de esta investigación subrayan la viabilidad de utilizar MNPs como una solución innovadora y sostenible para el tratamiento de emulsiones. Además, el estudio demuestra que el aprovechamiento de recursos naturales puede contribuir a resolver problemas complejos, promoviendo la responsabilidad ambiental y la eficiencia económica.

Abstract

This study addresses the challenges associated with oil-water emulsions in the petroleum industry, which affect the efficiency of hydrocarbon production and pose environmental risks. The main objective of the research is to develop more effective and sustainable methods for treating these emulsions through the use of magnetic nanoparticles (MNPs).

MNPs obtained from local natural iron-rich sources were synthesized and characterized using coprecipitation. These nanoparticles exhibit magnetic properties that allow for easy separation of the emulsions using an external magnetic field. Additionally, the

surface properties of the MNPs were modified to optimize their interaction with the emulsions.

The results demonstrated that surfactant-coated MNPs are effective in separating oil-water emulsions, which could enhance hydrocarbon production efficiency and reduce environmental impact in the future.

The conclusions of this research underscore the feasibility of using MNPs as an innovative and sustainable solution for emulsion treatment. Furthermore, the study shows that leveraging natural resources can help solve complex problems, promoting environmental responsibility and economic efficiency.

Palabras Clave

Emulsiones | Nanopartículas Magnéticas | Desemulsificación | Superparamagnetismo | Óxidos de Hierro |

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

1 Introducción

La actualidad nos desafía a encontrar maneras más eficientes de aprovechar los recursos disponibles, tanto en la generación de energía como en el uso responsable de nuestros recursos naturales. En este contexto, la industria petrolera sigue siendo una fuente significativa de energía, lo que hace prioritario minimizar las pérdidas de producción y reducir el impacto ambiental asociado.

Uno de los principales desafíos en el sector petrolero es la formación de emulsiones de petróleo y agua. Estas emulsiones, que consisten en la dispersión estable de gotas de un líquido dentro del otro, presentan problemas en diversas etapas de la producción de hidrocarburos. El petróleo crudo, a menudo extraído acompañado de agua, puede generar emulsiones difíciles de tratar y altamente estables con el tiempo. Si no se manejan correctamente, estas emulsiones pueden provocar mal funcionamiento de equipos, producción de crudo fuera de especificación y contaminación ambiental.

Es crucial abordar adecuadamente el tratamiento y disposición de estas emulsiones para evitar impactos negativos en cuerpos de agua, reservas subterráneas y suelos. Un manejo inadecuado no solo conlleva riesgos ambientales, sino también económicos y operativos para la industria petrolera. Por lo tanto, la investigación y el desarrollo de soluciones efectivas para el control de emulsiones son aspectos fundamentales en la búsqueda de una producción petrolera más sostenible y responsable.

La separación eficiente de emulsiones petróleo-agua en la industria del petróleo ha sido un problema desafiante debido a la inherente alta estabilidad de las emulsiones. Esta estabilidad principalmente resulta de la adsorción de compuestos interfacialmente activos (tales como asfaltenos, resinas, surfactantes, ácidos nafténicos y partículas sólidas) en la interfaz aceite-agua. Entre ellos, los asfaltenos son considerados como los principales estabilizadores de emulsiones W/O y O/W (1).

Si bien los métodos de desemulsificación utilizando agentes químicos pueden resultar en una eficaz desestabilización del coloide, también muestran una serie de desventajas. La selección del desemulsificante adecuado no es un proceso trivial, debido principalmente a la compleja naturaleza de las mezclas de hidrocarburos y agua. Además, en muchas instancias, se encontrará que es necesaria la aplicación de calor y otras fuentes de energía para maximizar la eficiencia de la reacción. Los agentes químicos desemulsificantes, además, son de un solo uso. Una vez agregados a la emulsión con el objetivo de desestabilizarla, recuperar el agente químico es extremadamente difícil, y puede terminar en alguna de las fases separadas, causando contaminación, entre otros inconvenientes.

Recientemente, las nanopartículas magnéticas (MNPs) han atraído especial atención debido a sus propiedades superficiales y su potencial reciclabilidad. Usando técnicas de modificación superficial, la anfifilia puede ser modificada para una sorción más efectiva en las interfaces aceite-agua y/o dentro de las gotas dispersas. Como resultado, las gotas pueden ser fácilmente aisladas de la fase continua usando un campo magnético externo (2). Estos materiales presentan una propiedad interesante: el superparamagnetismo (3). Este fenómeno

tiene un comportamiento similar al comportamiento paramagnético, pero con un momento magnético más alto a temperatura ambiente. Otra propiedad importante de las nanopartículas de óxidos de hierro es que son materiales biocompatibles.

Por lo antes mencionado, las MNPs poseen alto potencial de reciclabilidad debido a su alta respuesta magnética, siendo fácilmente separables con ayuda de un campo magnético de la mezcla compleja de hidrocarburos y agua, permitiendo separar las fases y posteriormente recuperar el material. Además, sus propiedades magnéticas se presentan a temperatura ambiente, es decir, no es necesaria la aplicación de calor para tratar las emulsiones con esta metodología. Esto no solo puede traducirse en un método eficiente y fácil de aplicar para el tratamiento de petróleo con alto contenido en agua y de aguas residuales oleosas, sino también en una reducción de costos de producción.

En el presente trabajo, se aprovechan las propiedades que se mencionaron anteriormente, para la obtención de materiales que funjan como agentes desemulsificantes magnéticos, explorando también métodos de síntesis alternativos, se caracterizarán, discutirán y compararán sus propiedades físico-químicas y funcionalizarán los materiales para modificar las propiedades superficiales de estos, con el objetivo de aumentar su eficiencia para la remoción de hidrocarburos en las emulsiones de petróleo en agua

Esto servirá como precedente para responder a la cuestión de si métodos de síntesis alternativos que partan de precursores naturales tendrán como producto resultante materiales con propiedades similares a los obtenidos mediante metodologías más ampliamente estudiadas y utilizadas a gran escala. Además, se evalúa el Dodecibencen sulfonato de sodio, un surfactante de amplio uso, como agente modificador de las propiedades superficiales de nanopartículas magnéticas para su aplicación en la desestabilización de emulsiones de tipo Aceite en Agua (O/W).

2 Antecedentes y Generalidades

2.1 Emulsiones de Petróleo

El petróleo crudo rara vez se produce en forma pura, ya que suele estar mezclado con agua, lo cual genera diversos inconvenientes durante los procesos de producción. El agua producida se manifiesta de dos maneras: una parte puede ser agua libre, que se asienta rápidamente, y otra parte puede presentarse en forma de emulsiones. Las emulsiones son difíciles de manejar y provocan varios problemas operativos, como la interrupción de equipos en las plantas de separación de gas/petróleo (GOSPs), la producción de petróleo crudo fuera de las especificaciones y la generación de caídas de presión en las tuberías de flujo (4).

Para que el petróleo crudo cumpla con las especificaciones necesarias para su transporte, almacenamiento y exportación, es crucial tratar las emulsiones para eliminar el agua dispersa y las sales inorgánicas asociadas. Este tratamiento también ayuda a reducir la corrosión y a prevenir el envenenamiento catalítico.

Las emulsiones aparecen en casi todas las fases de la producción y procesamiento del petróleo. Se encuentran en los yacimientos, pozos, cabezales de pozo e instalaciones donde se manipula el crudo húmedo. También se forman durante el transporte por tuberías, el almacenamiento del crudo y el procesamiento del petróleo. (5).

Una emulsión de petróleo crudo consiste en una dispersión de gotas de agua dentro del petróleo. Las emulsiones que se generan en los campos petroleros se pueden categorizar en tres grupos principales:

- Emulsiones agua-en-aceite (W/O): Estas emulsiones consisten en gotículas de agua en una fase continua de aceite.
- Emulsiones aceite-en-agua (O/W): Estas emulsiones están formadas por gotículas de aceite en una fase continua de agua. Estas son las más comunes que se encuentran en diferentes etapas de la producción petrolera, a veces se denominan emulsiones "inversas".
- Emulsiones múltiples o complejas: Estas emulsiones son más complejas y están formadas por pequeñas gotas suspendidas dentro de gotas más grandes, las cuales están a su vez suspendidas en una fase continua. Un ejemplo de esto es una emulsión agua-en-aceite-en-agua (W/O/W), donde las gotas de agua están suspendidas en gotas más grandes de aceite, y estas, a su vez, se encuentran suspendidas en una fase continua de agua. La Figura 1 muestra los diferentes tipos de emulsiones.

El tipo de emulsión que se desarrolla está influenciado por diversos factores, incluyendo las proporciones de las fases de aceite y agua. En general, cuando una de las fases tiene un volumen muy reducido en comparación con la otra, la fase con menor volumen actúa como la fase dispersa, mientras que la fase mayor se convierte en la fase continua. En

situaciones donde las dos fases tienen volúmenes casi equivalentes, otros factores serán los que determinen el tipo de emulsión resultante (6).

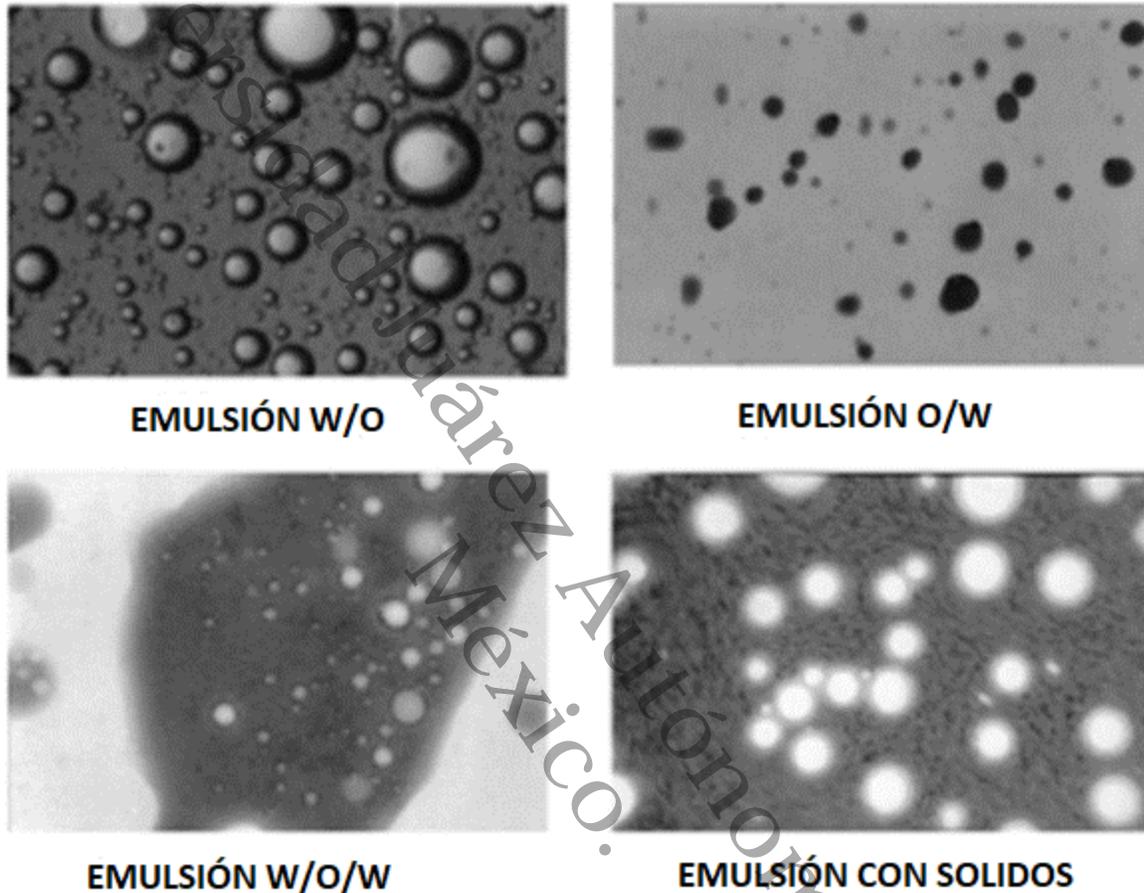


Figura 1. Tipos de Emulsiones mas comunes

Las emulsiones se estabilizan a través de emulsionantes, que son agentes tensoactivos que se localizan en la interfaz entre el aceite y el agua, creando películas interfaciales. Esta estabilización reduce la tensión interfacial y facilita la formación de emulsiones. Los emulsionantes presentes de manera natural en el petróleo crudo incluyen compuestos con altos puntos de ebullición, como asfaltenos y resinas, además de ácidos y bases orgánicas. Estos elementos son fundamentales para la creación de las películas que envuelven las gotas de agua en una emulsión típica de campo petrolero. También pueden encontrarse tensoactivos provenientes de productos químicos añadidos durante la perforación o el tratamiento del pozo, tales como fluidos de perforación, aditivos para estimulación y agentes para controlar la corrosión, las incrustaciones, las ceras y los asfaltenos. Adicionalmente, pequeñas partículas sólidas pueden servir como estabilizadores mecánicos de las emulsiones. Estas partículas, que son mucho más pequeñas que las gotas de emulsión, se acumulan en la interfaz

aceite-agua y tienen propiedades de mojabilidad para ambos líquidos. La eficacia de estas partículas en la estabilización de emulsiones está influenciada por factores como su tamaño, las interacciones entre partículas y su capacidad para ser mojadas por aceite y agua. En el proceso de producción de petróleo, estas partículas pueden ser arcilla, arena, asfáltenos, ceras, productos de corrosión, incrustaciones minerales y lodos de perforación.

Las emulsiones en los campos petroleros se pueden caracterizar mediante diversas propiedades, incluyendo su apariencia, la cantidad de sedimentos y agua, el tamaño de las gotas, la viscosidad en masa y la viscosidad interfacial, así como su conductividad. A continuación, se describen algunas de estas propiedades, mientras que otras se encuentran detalladas en literatura especializada (4).

2.1.1 Distribución de Tamaños de Gota

Normalmente las emulsiones producidas de campos petroleros tienen diámetros de gotas desde 0.1 μm hasta los 50 μm en promedio. Las distribuciones del tamaño de las gotas más típicas para las emulsiones de petróleo se pueden ver en la Figura 2. La forma en que se distribuyen los tamaños de las gotas en una emulsión depende de diversos elementos, incluyendo la tensión interfacial (IFT), la intensidad de la fuerza de corte, las propiedades de los agentes emulsionantes, la existencia de sólidos y las características del petróleo y el agua.

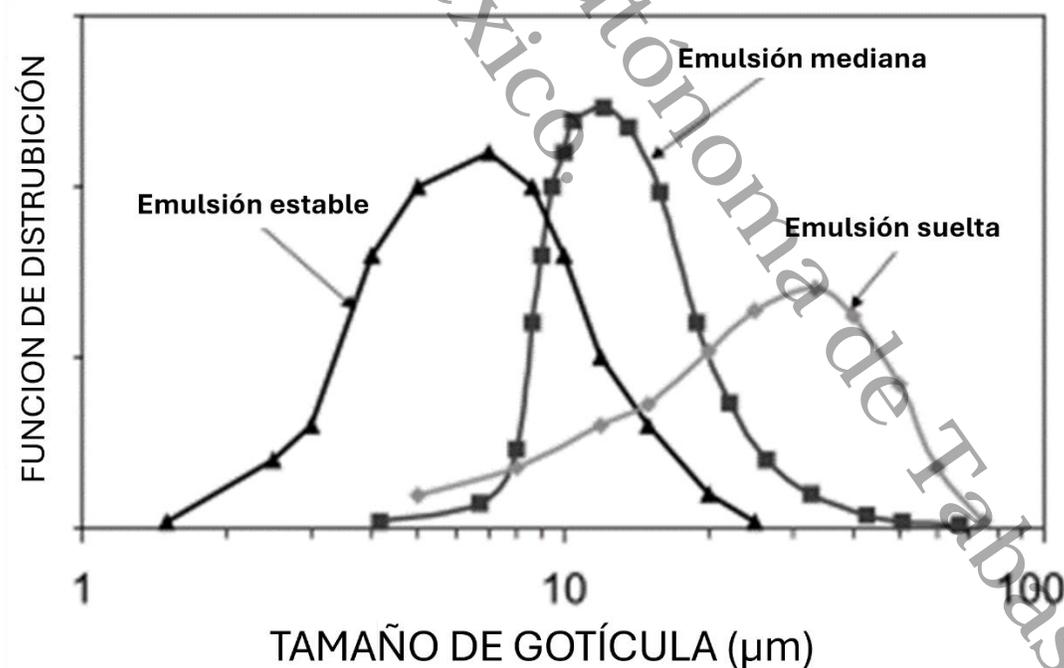


Figura 2. Distribución de tamaño de gota y estabilidad de la emulsión.

La estabilidad de una emulsión está en parte condicionada por la distribución del tamaño de las gotas, lo cual es un factor importante al seleccionar los métodos de tratamiento más adecuados. Generalmente, cuanto más pequeñas son las gotas de agua dispersas, más prolongado debe ser el tiempo de residencia para lograr una separación efectiva.

2.1.2 Viscosidad de las Emulsiones

Las emulsiones pueden presentar una viscosidad mucho mayor que la de sus componentes individuales, el petróleo o el agua, debido a su comportamiento no newtoniano. Este fenómeno, causado por la aglomeración de gotas o por la viscosidad estructural, hace que las emulsiones actúen como fluidos que adelgazan con el aumento de la tasa de corte a ciertas fracciones de volumen de agua. La Figura 3 muestra cómo cambia la viscosidad de una emulsión concentrada con distintos niveles de agua. Los datos de viscosidad mostrados en la Figura 3 nos dicen que (para las emulsiones de crudo saudita), se ha observado que hasta un 30% de contenido de agua, las emulsiones muestran un comportamiento newtoniano, indicado por una viscosidad constante en función de las tasas de corte, lo que se refleja en una pendiente de cero en el gráfico. Al aumentar el contenido de agua más allá del 30%, el comportamiento de la emulsión cambia a uno no newtoniano, específicamente pseudoplástico, donde la viscosidad disminuye con el aumento de la tasa de corte. La Figura 3 muestra cómo la viscosidad de una emulsión altamente concentrada en agua puede ser mucho mayor en comparación con las viscosidades del petróleo (alrededor de 20 cp) y del agua (alrededor de 1 cp). A medida que el contenido de agua se acerca al 80%, se observa una transición de una emulsión W/O a una emulsión O/W, con el agua pasando de ser la fase dispersa a la fase continua. Este fenómeno puede llevar a la formación de emulsiones múltiples (W/O/W) incluso en concentraciones de agua superiores al 95% (7).

La viscosidad de las emulsiones depende de varios factores:

- Viscosidades del petróleo y del agua.
- Fracción de volumen de agua dispersa.
- Distribución del tamaño de las gotas.
- Temperatura.
- Tasa de corte.

- Cantidad de sólidos presentes.

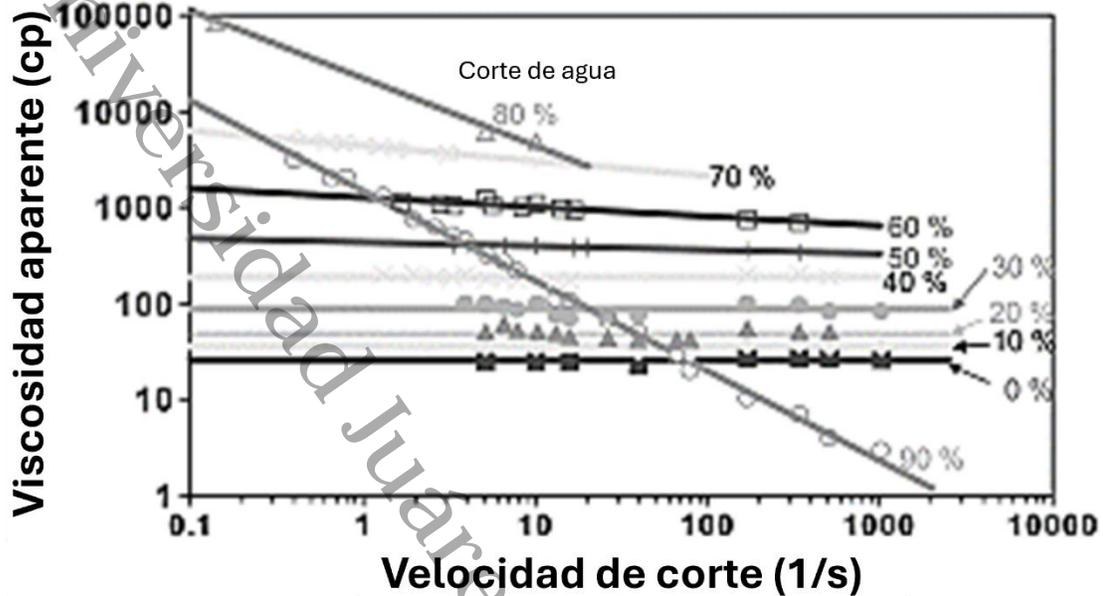
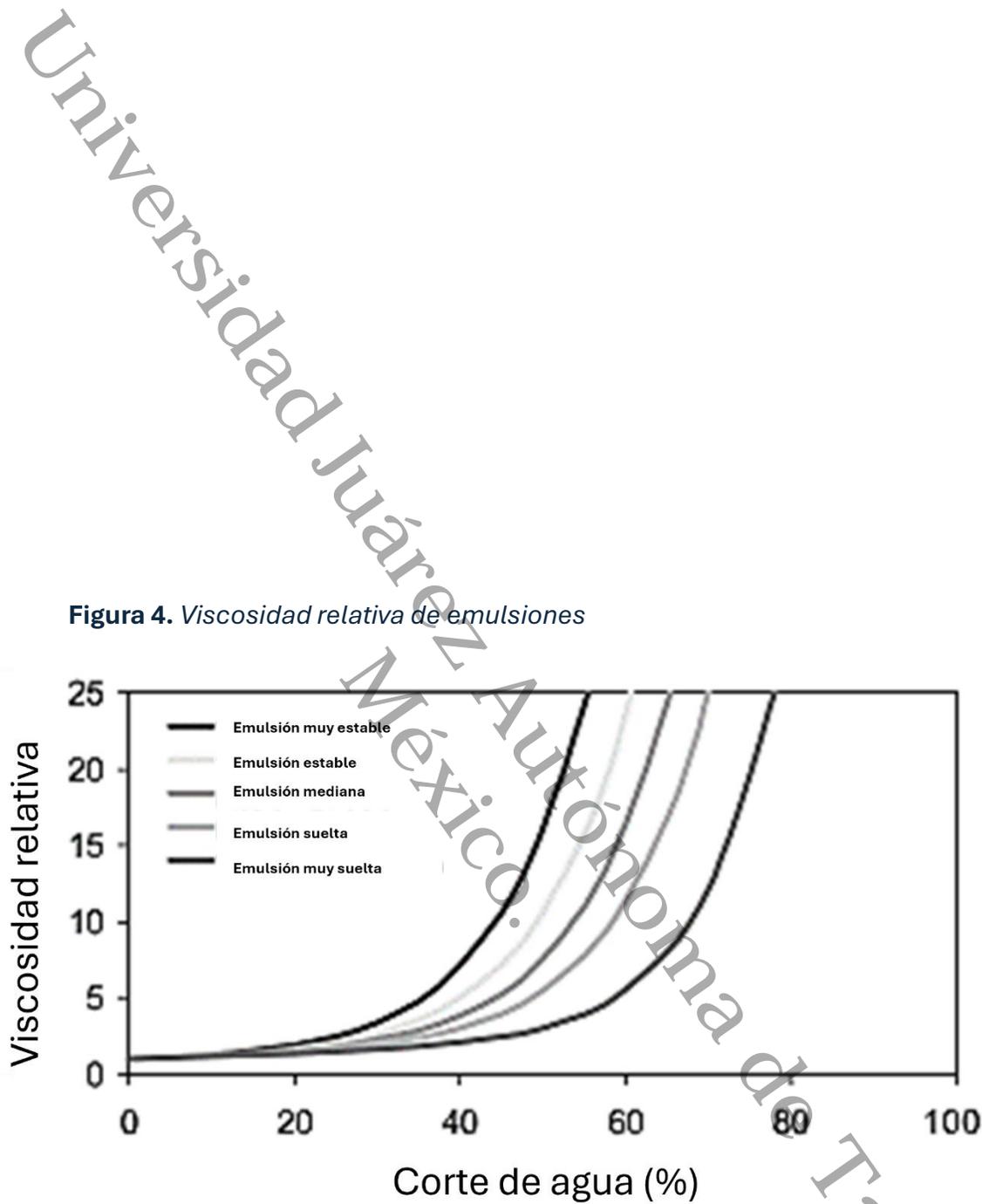


Figura 3. Viscosidades de emulsiones muy compactas a 125°F

La viscosidad relativa de una emulsión se muestra en la Figura 4 para varios tipos de emulsiones. La viscosidad de una emulsión varía en función de múltiples factores, y la Figura 4 ofrece únicamente una estimación general. Para obtener valores más precisos, se deben utilizar datos obtenidos experimentalmente. La viscosidad de las emulsiones se mide con viscosímetros y reómetros estándar, como los viscosímetros de tubo capilar y los rotativos (por ejemplo, cilindro concéntrico, cono y placa, y placa paralela). Es esencial mantener la temperatura constante y registrar estos valores junto con los datos de viscosidad. Para medir la reología de las emulsiones, se deben seguir procedimientos específicos.



2.1.3 Estabilidad de Emulsiones

Desde el punto de vista termodinámico, una emulsión es un sistema inestable, ya que los sistemas líquido/líquido tienden naturalmente a separarse para reducir su área y energía interfacial. A pesar de ello, muchas emulsiones muestran estabilidad cinética y permanecen

estables durante cierto tiempo. Las emulsiones en los campos petroleros se clasifican según su estabilidad cinética de la siguiente forma:

- Emulsiones sueltas: Aquellas que se separan en pocos minutos. El agua separada a veces se denomina agua libre.
- Emulsiones medianas: Se separarán en alrededor de 10 minutos.
- Emulsiones estables: Se separarán (a veces solo parcialmente) en cuestión de horas o incluso días.

Las emulsiones son una forma especial de dispersiones coloidales de líquido en líquido. La estabilidad cinética de estas emulsiones se debe al pequeño tamaño de las gotas y a la película interfacial que las rodea. Esta estabilidad es proporcionada por agentes estabilizadores (o emulsionantes) que pueden encontrarse de manera natural en el petróleo crudo, como los asfaltenos, o ser añadidos durante la producción, como los productos químicos estimulantes. Estos estabilizadores impiden los procesos que llevan a la descomposición de la emulsión, tales como sedimentación, agregación o floculación, coalescencia e inversión de fase.

2.2 Desestabilización de Emulsiones de Petróleo

2.2.1 Desemulsificación

La desemulsificación es el proceso de separación de una emulsión de petróleo crudo en sus fases de aceite y agua. Desde una perspectiva operativa, los productores de petróleo se enfocan en dos aspectos principales de la desemulsificación: la rapidez con la que se logra la separación y la cantidad de agua residual que queda en el crudo después del proceso. Una separación veloz y un bajo contenido de agua residual en el petróleo son objetivos primordiales para los productores. Por lo general, el petróleo producido debe cumplir con las especificaciones de la empresa y del oleoducto. Normalmente, el petróleo enviado desde una instalación de manejo de crudo húmedo no debe contener más del 0.2% de BS&W (Sedimento Básico y Agua por sus siglas en inglés) o 10 libras de sal por cada mil barriles de petróleo crudo. Estos valores bajos de BS&W y contenido de sal son esenciales para minimizar la corrosión y la acumulación de sales. En las refinerías, la principal preocupación es eliminar las sales inorgánicas del petróleo crudo para evitar corrosión u otros efectos adversos en el equipo de la refinería. Esto se logra mediante el lavado del petróleo crudo con agua relativamente fresca (8).

2.2.2 Desestabilización de Emulsiones

Como se ha mencionado, las emulsiones que se producen en los campos petroleros tienen un cierto grado de estabilidad cinética. Esta estabilidad proviene de la formación de películas interfaciales que rodean las gotas de agua. Para separar esta emulsión en fases de aceite y agua, es necesario romper la película interfacial y permitir que las gotas se

fusionen. Así, la desestabilización o ruptura de las emulsiones está íntimamente ligada a la eliminación de esta película interfacial. Los factores que mejoran o aceleran la ruptura de las emulsiones incluyen:

- Aumento de la temperatura.
- Reducción de la agitación o cizallamiento.
- Aumento del tiempo de residencia o retención.
- Eliminación de sólidos.
- Control de agentes emulsionantes.

2.2.3 Mecanismos Involucrados en la Desemulsificación

La desemulsificación es el proceso mediante el cual se separa una emulsión en sus fases componentes. Este proceso tiene dos etapas. La primera etapa es la floculación, que también se conoce como agregación, aglomeración o coagulación. La segunda etapa es la coalescencia. Cualquiera de estos pasos puede ser el factor determinante en la velocidad del proceso de ruptura de emulsiones.

2.2.3.1 Floculación o Agregación

El primer paso en la desemulsificación es la floculación de las gotas de agua. Durante la floculación, las gotas se agrupan formando agregados o "flocs". Las gotas se acercan mucho entre sí, llegando a tocarse en ciertos puntos, pero pueden mantener su individualidad sin necesariamente coalescer. La coalescencia en esta etapa solo ocurre si la película interfacial que rodea las gotas de agua es muy débil. La tasa de floculación está influenciada por varios factores, como el corte de agua, la temperatura, la viscosidad del aceite y la diferencia de densidad entre el aceite y el agua.

2.2.3.2 Coalescencia

El segundo paso en la desemulsificación es la coalescencia, que sigue a la floculación. Durante la coalescencia, las gotas de agua se unen para formar gotas más grandes. Este es un proceso irreversible que resulta en una reducción en el número de gotas de agua y, finalmente, en la completa desemulsificación. La coalescencia es facilitada por una alta tasa de floculación, la ausencia de películas interfaciales fuertes, altas tensiones interfaciales, bajas viscosidades del aceite e interfaciales, altos cortes de agua y altas temperaturas.

2.2.4 Métodos de Desemulsificación

En la industria petrolera, es necesario separar casi por completo las emulsiones de crudo antes de que el petróleo pueda ser transportado y procesado. La separación del aceite y el agua en la emulsión requiere desestabilizar las películas emulsionantes que rodean las gotas de agua. Este proceso se logra mediante uno o una combinación de los siguientes métodos:

- Reducción de la velocidad de flujo para permitir la separación gravitacional de aceite, agua y gas, generalmente en separadores y desaladores de gran volumen.
- Adición de desemulsificantes químicos.
- Aumento de la temperatura de la emulsión.
- Aplicación de campos eléctricos que promuevan la coalescencia.
- Cambio de las características físicas de la emulsión.

Debido a la amplia variedad de crudos, salmueras (y, por lo tanto, emulsiones), equipos de separación, desemulsificantes químicos y especificaciones del producto, los métodos de desemulsificación son muy específicos de la aplicación. Además, las emulsiones y las condiciones cambian con el tiempo y añaden complejidad al proceso de tratamiento. Los métodos más comunes de tratamiento de emulsiones han sido la aplicación de calor y desemulsificantes químicos adecuados para promover la desestabilización, seguido de un tiempo de reposo para permitir que ocurra la separación gravitacional.

2.2.4.1 *Métodos Químicos*

El método más común para tratar emulsiones es la adición de productos químicos conocidos como desemulsificantes. Estos compuestos surfactantes están formulados para neutralizar los agentes emulsionantes que estabilizan las emulsiones. Cuando se añaden a la emulsión, los desemulsificantes migran a la interfaz aceite/agua, debilitando o rompiendo la película rígida y facilitando la coalescencia de las gotas de agua.

Para lograr una descomposición óptima de una emulsión utilizando desemulsificantes, se requiere:

- Selección adecuada del químico para la emulsión específica.
- Dosificación adecuada del químico.
- Un método de mezcla apropiado para la emulsión a tratar.
- Suficiente tiempo de retención en el tratador de emulsión para permitir la separación de la fase de agua.
- Adición de calor, rejillas eléctricas, coalescedores u otros métodos para facilitar o resolver completamente las emulsiones.

2.2.4.2 *Selección de Químicos*

Elegir el desemulsificante adecuado es esencial para la ruptura de emulsiones en la industria del petróleo. Pese a que este proceso consta en una parte sustancial de prueba y error, los avances en la comprensión del proceso de ruptura de emulsiones, junto con la disponibilidad de nuevos y mejorados productos químicos, nuevas tecnologías y esfuerzos de investigación y desarrollo, están facilitando y organizando la selección de los productos químicos correctos, eliminando muchos errores comunes.

Los desemulsificantes contienen disolventes como benceno, tolueno, xileno, alcoholes de cadena corta y nafta aromática pesada, así como surfactantes, floculantes y

agentes humectantes. Actúan desplazando total o parcialmente los estabilizadores naturales en la película interfacial que rodea las gotas de la emulsión. Este desplazamiento cambia propiedades como la viscosidad interfacial o la elasticidad de la película protectora, lo que mejora la desestabilización. En algunos casos, los desemulsificantes también actúan como agentes humectantes, alterando la mojabilidad de las partículas estabilizadoras y rompiendo la película de emulsión.

Para seleccionar los químicos adecuados, se utilizan procedimientos de prueba como pruebas en botellas, simuladores dinámicos y pruebas reales en plantas. Cada uno de estos métodos tiene sus limitaciones. Hay cientos de desemulsificantes comerciales disponibles para probar, y debido a las condiciones cambiantes en las instalaciones de separación, el proceso de selección puede ser lento, especialmente en instalaciones grandes. Por lo tanto, es crucial mantener un registro continuo de datos operativos y procedimientos de prueba

2.2.4.3 *Dosificación*

La cantidad de desemulsificante agregado es crucial: si se añade muy poco, la emulsión no se separará adecuadamente. Por otro lado, una dosis excesiva puede ser perjudicial, ya que el desemulsificante, al igual que los emulsionantes, es un agente surfactante y puede formar emulsiones muy estables si se usa en exceso, reemplazando a los emulsionantes naturales en la interfaz.

Dada la amplia variedad de desemulsificantes disponibles, los distintos tipos de crudo, la elección de equipos de separación y las variaciones en la calidad del producto, es difícil establecer una tasa de dosificación estándar para tratar emulsiones. Además, algunos desemulsificantes vienen en diferentes concentraciones, con ingredientes activos en un disolvente portador.

La dosificación de desemulsificante es específica del sitio y depende de varios factores. Según la literatura, las tasas de desemulsificante varían desde menos de 10 ppm hasta más de 100 ppm, basadas en las tasas de producción totales. Estos valores se aplican a emulsiones de recuperación primaria o secundaria de petróleo. En la recuperación terciaria, especialmente durante el lavado con surfactantes o micelar, las tasas pueden alcanzar miles de ppm, siendo más altas en casos extremos.

2.2.4.4 *Química de Desemulsificantes*

Las formulaciones de los demulsificantes suelen hacerse para una emulsión en específico, y pueden tener eficiencias muy bajas o incluso ninguna si se utiliza en otro tipo de emulsión (que provenga de otro campo petrolero, por ejemplo). Estos productos químicos suelen estar formulados con cadenas poliméricas de óxidos de etileno y propileno, alcoholes, fenoles etoxilados, alcoholes etoxilados y aminas, resinas etoxiladas, nonilfenoles etoxilados, alcoholes polihídricos y sales de ácido sulfónico. La Figura 5 muestra las químicas típicas de los desemulsificantes.

Los desemulsificantes comerciales pueden contener un único tipo de ingrediente activo o una mezcla de varios de estos componentes intermedios, los cuales presentan una amplia variación. Por ejemplo, el peso molecular y la estructura de los óxidos de etileno o

propileno pueden modificarse, proporcionando una gama completa de solubilidades, balances hidrofílico/lipofílico, capacidades de neutralización de carga, características de mojabilidad de sólidos y, naturalmente, costos diferentes.

2.2.4.5 *Mecanismo de Desemulsificación Mediante el Uso de Desemulsificantes.*

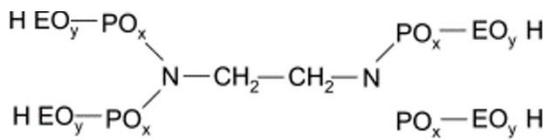
La desemulsificación mediante el uso de productos químicos es un fenómeno muy complejo. Hay numerosas hipótesis/teorías sobre el mecanismo fisicoquímico para la acción de un desemulsificante químico en el proceso de ruptura de emulsiones. La única generalización clara con respecto a los desemulsificantes es que tienen un alto peso molecular (comparable con surfactantes naturales) y, cuando se utilizan como agentes emulsionantes, tienden a establecer una emulsión opuesta en tipo a aquellas estabilizadas por surfactantes naturales. Los desemulsificantes desplazan a los estabilizadores naturales (emulsionante) presentes en la película interfacial alrededor de las gotas de agua. Este desplazamiento se produce por la adsorción del desemulsificante en la interfaz. Esta desplazación, que ocurre en la interfaz aceite/agua, influye en la coalescencia de gotas de agua mediante el drenaje mejorado de la película. La eficiencia del desemulsificante depende de su adsorción en la superficie de la interfaz aceite/agua o de la gota. Existe una competencia por la adsorción cuando otras especies surfactantes están presentes. Los surfactantes autóctonos (como los asfaltenos) presentes en el petróleo crudo se adsorben débilmente y son fácilmente desplazados por el desemulsificante (8).

Debido a que el petróleo crudo es una compleja mezcla de una amplia variedad de componentes no sorprende que la eficacia de un desemulsionante dado sea sensible al tipo de petróleo crudo. Además, el proceso de adsorción y desplazamiento también depende del pH, contenido de sal y temperatura. Los mejores desemulsificantes son aquellos que desplazan fácilmente películas rígidas preformadas y dejan una película móvil (es decir, películas que muestran poca resistencia a la coalescencia) en su lugar. Para asegurar un buen rendimiento general del desemulsionante, este debería realizar lo siguiente:

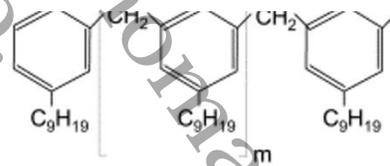
- Disolverse en la fase continua de petróleo.
- Dispersa la interfase aceite/agua, tomando en cuenta como base que la concentración del desemulsificante es lo suficientemente alta (mas no mas alta que la concentración critica, lo que como se ha mencionado con anterioridad puede ser contraproducente).
- Posee un alto grado de adsorción en la interfase.
- Suprime el gradiente de tensión de la interfase, promoviendo la coalescencia (9).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

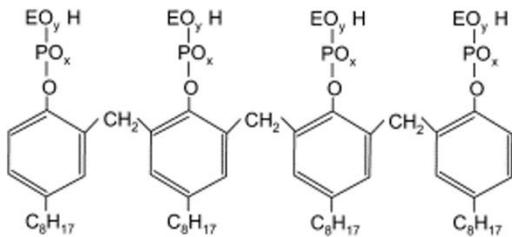
Figura 5. Formulas moleculares de demulsificantes típicos. EO= Oxido de Etileno PO= Oxido de propileno



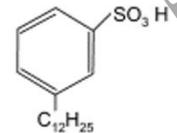
Complejo EO+PP regular con amina polifuncional



Nonyfenol con complejo EO+PO



Octylfenol con complejo EO+PO



Ácido Dodecibencen Sulfónico

2.3 Generalidades de los Óxidos de Hierro

En la naturaleza existen múltiples formas de los óxidos de hierro, siendo los más comunes la magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (10). Estos óxidos, dadas algunas de sus propiedades físicas y comportamientos magnéticos, resultan tener interesantes aplicaciones tecnológicas, dichas propiedades se encuentran revisadas en la Tabla 1.

Tabla 1. *Propiedades Físicas y magnéticas de los óxidos de hierro*

Propiedades	Óxidos		
	Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magnetita Fe_3O_4	Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fórmula molecular			
Densidad (g/cm^3)	5.26	5.18	4.87
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1583-1597	-
Dureza	6.5	5.5	5
Comportamiento magnético	Débilmente ferromagnético o antiferromagnético	Ferromagnético	Ferromagnético
Temperatura de Curie (K)	956	850	820-986
Ms a 300 K (A- m^2/kg)	0.3	92-100	60-80
Energía libre de formación estándar ΔG_f° (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Sistema cristalino	Romboédrico, hexagonal	cúbico	Cúbico o tetraédrico
Tipo de estructura	Corindón	Espinela inversa	Espinela con defecto
Grupo espacial	R3c	Fd3m	P4 ₃ 32 (cúbica); P4 ₁ 2 ₁ 2 (tetragonal)
Parámetro de red	a = 0.5034, c = 1.375 (hexagonal) $a_{\text{Rh}} = 0.5427$, $\alpha = 55.3^{\circ}$ (romboédrico)	a = 0.8396	a = 0.83474 (cúbico); a = 0.8347, c = 2.501 (tetragonal)

La hematita es un óxido de hierro que se conoce desde la antigüedad, abundante en rocas y suelos. La hematita es color rojo, cambiando a tonos grises y negros conforme aumenta la cristalinidad y extremadamente estable en condiciones ambientales, muchas veces la hematita es el producto final de la transformación de otras fases del óxido de hierro. La magnetita exhibe un comportamiento magnético más fuerte de todos los óxidos de metales de transición. La maghemita se puede encontrar en suelos como producto de la erosión y exposición a la intemperie de la magnetita y, como el producto del calentamiento de otros óxidos de hierro (11).

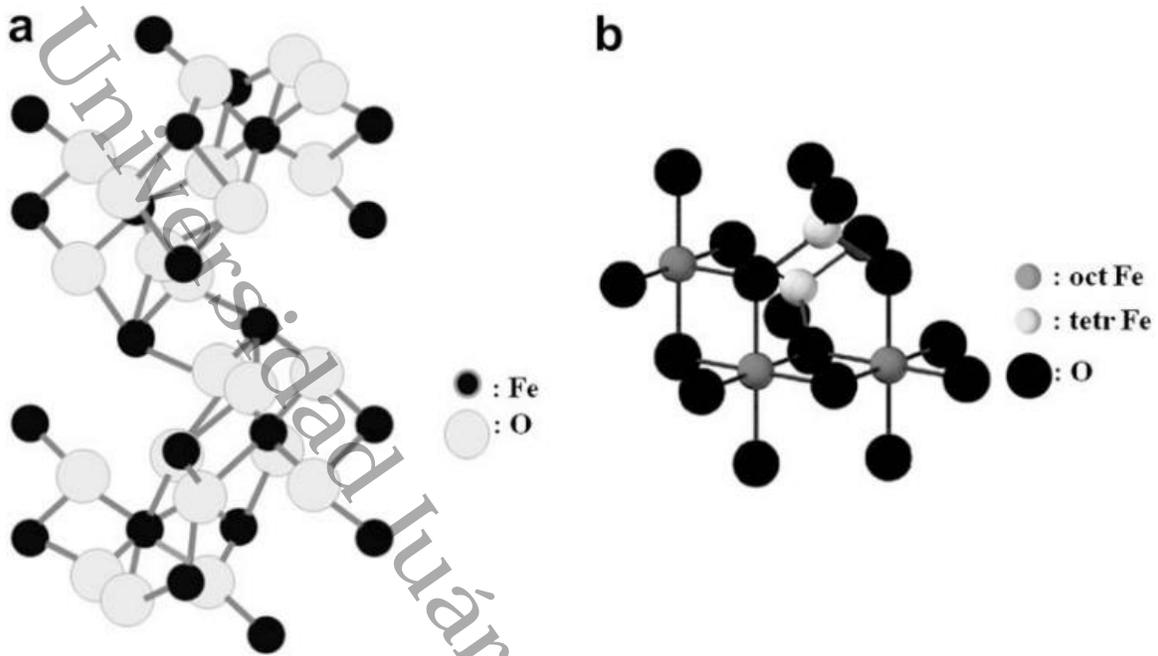


Figura 6. Estructuras cristalinas de (a) Hematita y (b) Magnetita

Las estructuras cristalinas de los tres óxidos de hierro mencionados pueden describirse como planos de aniones de oxígeno de empaquetamiento compacto con cationes de hierro en sitios intersticiales tetraédricos u octaédricos. En la hematita, los iones de oxígeno están en un arreglo hexagonal con iones de Fe (III) ocupando sitios octaédricos. En la magnetita y maghemita, los iones de hierro ocupan sitios cúbicos de empaquetamiento compacto. La magnetita, al tener una estructura de espinela inversa con iones de Fe (III) distribuidos de forma aleatoria entre sitios octaédricos y tetraédricos y Fe (II) en sitios octaédricos. La maghemita tiene una estructura de espinela similar a la de la magnetita, pero con vacancias en la subred del catión, dos tercios de los sitios están ocupados por iones de Fe (III) con un arreglo regular, con dos sitios ocupados seguidos por un sitio vacante.

2.4 Propiedades Magnéticas de los Óxidos de hierro

Debido a cuatro electrones desapareados en el orbital $3d$ en los átomos de hierro, estos poseen un fuerte momento magnético. La forma cristalina que adopten los átomos de hierro cambiará el comportamiento magnético de estos cristales, tal cual se muestra en la Figura 7. En el estado paramagnético, los momentos magnéticos individuales de cada átomo están ordenados al azar unos respecto de otros, cancelándose entre sí, por lo que el cristal tiene momento magnético total de cero. Si el cristal paramagnético se somete a un campo magnético externo, algunos de los momentos magnéticos se alinearán a este y el cristal tendrá un pequeño momento magnético total. En los cristales ferromagnéticos, todos los momentos magnéticos individuales están alineados inclusive sin la acción de un campo magnético eterno. En un cristal ferrimagnético, el momento magnético total está compuesto por dos tipos de átomos con momentos de diferentes intensidades que generan un arreglo de forma

antiparalela. Si los momentos antiparalelos son de igual magnitud, entonces el cristal tendrá momento magnético total nulo.

La magnetización M en un material ferromagnético en bulto, es la sumatoria de vectores de todos los momentos magnéticos de los átomos del material por unidad de volumen. La magnitud de M es generalmente menor que el valor de todos los momentos magnéticos perfectamente alineados, debido a que el bulto consiste de dominios, con cada dominio teniendo su propio vector de magnetización debido a que los momentos atómicos se alinean con el momento del dominio. Puede suceder que los momentos de magnetización de todos los dominios del material no se encuentren alineados, resultando en un decrecimiento en la magnetización neta. El número de dominios decrece cuando el tamaño del material disminuye, hasta que hay un solo dominio magnético cuando el tamaño del material se encuentra por debajo de algún tamaño crítico d_c .

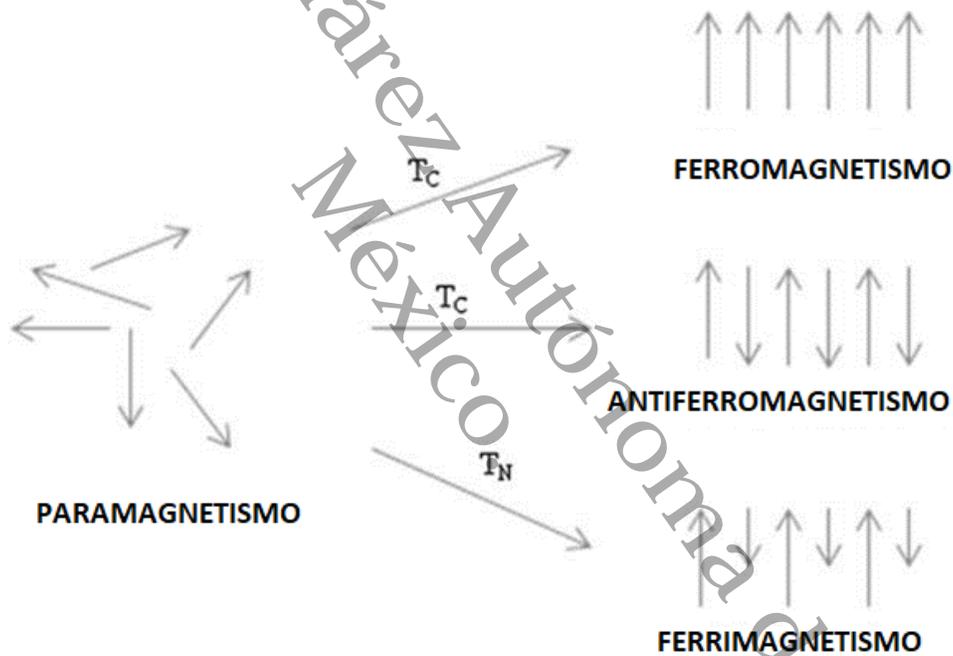


Figura 7. Alineación de momentos magnéticos individuales en diferentes tipos de material.

Si un campo magnético externo H es aplicado a un material ferromagnético de fuerza magnética M , la curva de magnetización obtenida será como la de la Figura 8, allí se muestra como M aumenta con H hasta que el valor de saturación M_s es alcanzado. La curva de magnetización muestra el ciclo de histéresis, debido a que los dominios no regresan a su orientación original cuando H decrece y es retirado una vez que la magnetización de

saturación es alcanzada. Cuando H regresa a cero, existe una magnetización remanente M_R que sólo puede ser removida aplicando un campo coercivo H_c en la dirección opuesta al campo aplicado originalmente. Cuando un material no exhibe ciclo de histéresis, se trata de un material magnético constituido de un solo momento magnético, y es llamado superparamagnético. Las nanopartículas de óxidos de hierro por debajo de los 20 nm muchas veces muestran comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, esto será tratado a más profundidad en este mismo trabajo.

El arreglo ordenado de los momentos magnéticos decrece con el aumento de la temperatura debido a fluctuaciones térmicas de los momentos individuales. Mas allá de cierta temperatura, el material comienza a desordenarse y pierde su magnetización. La temperatura de transición es llamada temperatura de Curie T_c para sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas, y temperatura de Néel T_n para sustancias antiferromagnéticas.

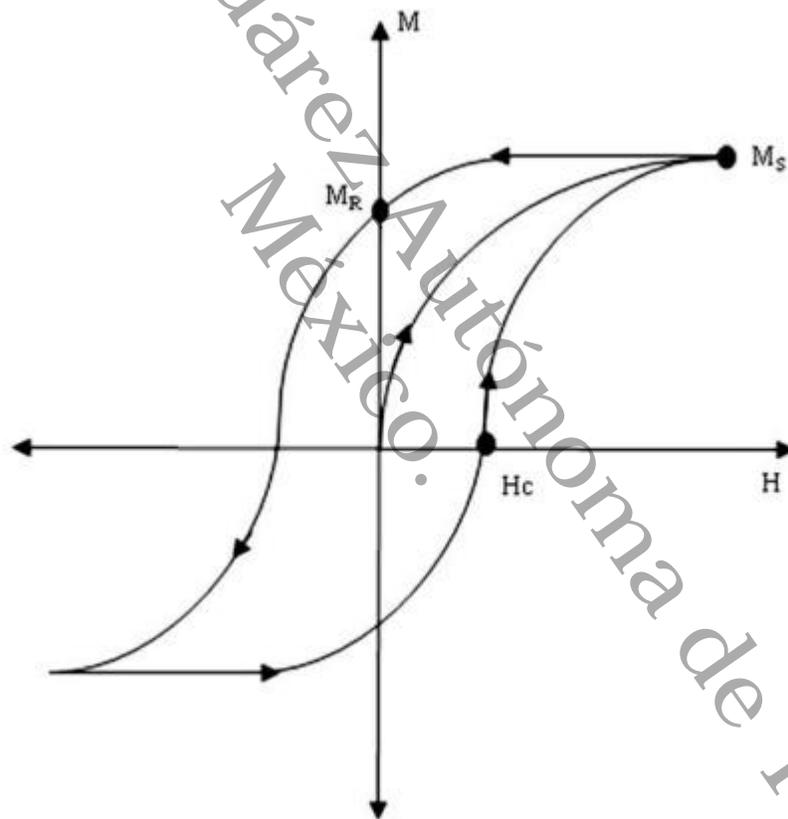


Figura 8. Magnetización M en función del campo magnético H .

La hematita es paramagnética a temperaturas por arriba de su temperatura de Curie de 956 K (12). A temperatura ambiente es débilmente ferromagnética y es sometida a una transición de fases (Temperatura de Morin T_m) a 260 K a un estado antiferromagnético (13). El comportamiento magnético de la hematita depende de la cristalinidad, tamaño de partícula y de la sustitución catiónica (12). La temperatura de Morin de la hematita decrece junto con el tamaño de partícula (**Figura 9**) y tiende a desaparecer en partículas entre los 8 y 20 nm (14). La sustitución catiónica y una pobre cristalinidad tienden a disminuir la T_c y T_M (e incluso suprimir completamente la transición de Morin).

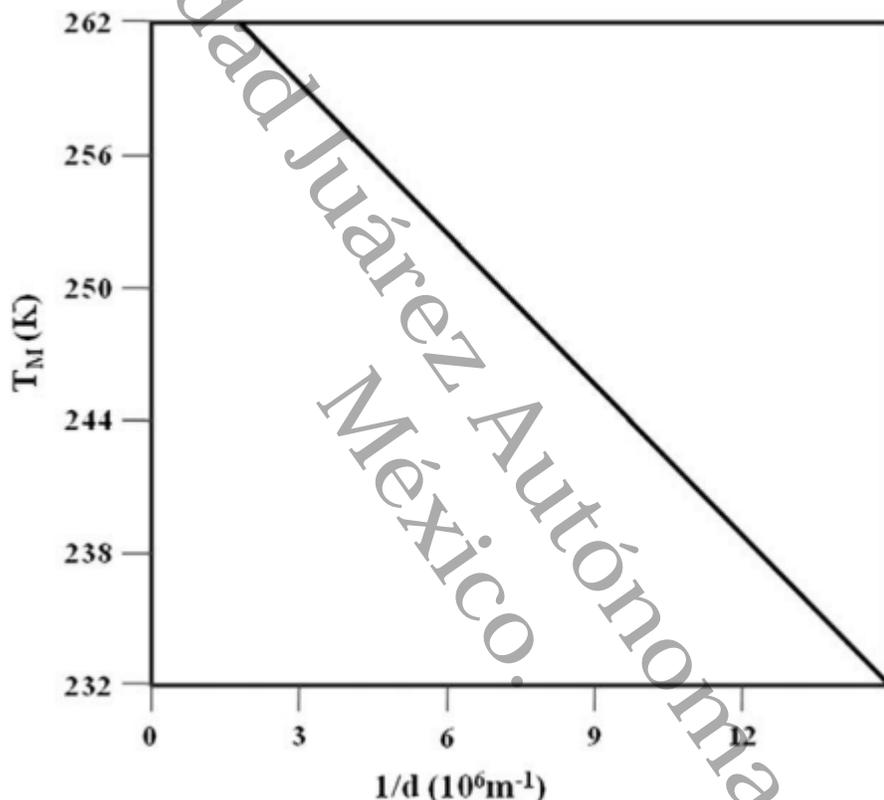


Figura 9. Temperatura de Morin de la hematita en función del diámetro de las partículas.

La magnetita es un ferromagneto a temperatura ambiente cuya temperatura de Curie es de 850 K (15). Las partículas de magnetita menores a los 20 nm son superparamagnéticas a temperatura ambiente, aunque sus propiedades magnéticas son dependientes del método de síntesis utilizado para obtener dichas partículas (16).

Se reportó anteriormente que las propiedades magnéticas de los materiales de tamaños nanométricos dependen fuertemente de los cambios en la morfología cristalina. La morfología cristalina afecta la coercividad en el siguiente orden: esferas < cubos < octaedros alineado al incremento de ejes magnéticos a lo largo de estas series de formas (17).

La maghemita es ferrimagnética a temperatura ambiente, inestable a altas temperaturas y su susceptibilidad magnética se ve reducida con el tiempo(18). Sin embargo, esta puede ser estabilizada dopando su estructura con otros iones metálicos. Su temperatura de Curie es difícil de determinar de forma experimental debido a que la maghemita sufre un cambio de fase cristalina irreversible a aproximadamente 400°C, lo que causa una reducción significativa en la magnetización, no obstante se cree que su temperatura de Curie debe estar entre 820 y 986 K (10). Las partículas de maghemita de tamaños menores a 10 nm son superparamagnéticas a temperatura ambiente. La agregación de partículas de maghemita ultrafinas produce acomplamiento magnético entre partículas y ordenamientos de momentos magnéticos, lo cual es llamado superferromagnetismo.

Los efectos superficiales tienen una influencia importante en las propiedades del óxido de hierro nanoparticulado. Como resultado, la magnetización total decrece más rápidamente con el aumento de temperatura con respecto al comportamiento del material en bulk debido a que una porción más grande de los átomos se encuentran en la superficie donde el campo de intercambio es menor. Mediante tratamiento químico se pueden modificar las superficies de los materiales, lo que también tiene un impacto en la coercitividad de las nanopartículas de óxido (19). La nanoestructuración de los materiales magnéticos mediante el método de síntesis y modificación de propiedades superficiales pueden ser usados para estructurar las propiedades magnéticas de estos materiales según sea conveniente.

2.4.1 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es un comportamiento magnético que ocurre en partículas nanométricas de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. Estas son partículas de un solo dominio. En una aproximación simplista, el momento magnético total puede ser considerado como un gran momento magnético, compuesto de todos los momentos individuales de los átomos de la nanopartícula (20).

En muchas ocasiones, las nanopartículas exhiben cierta preferencia por una dirección, a la que la magnetización se alinea. Entonces se puede decir que las nanopartículas tienen una anisotropía en dicha dirección. Si principalmente se trata de una dirección preferencial, hablamos entonces de anisotropía uniaxial.

Las nanopartículas de anisotropía uniaxial cambian la orientación de su magnetización de manera aleatoria (15), este efecto es inducido por la energía térmica. El tiempo promedio para realizar ese cambio de dirección está dado por el tiempo de relajación (Ec. 1):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

- τ_0 = Duración característica del material estudiado, del orden de 10^{-9} a 10^{-12} .
- ΔE = La barrera de energía que el cambio de dirección de magnetización tiene que superar por energía térmica.
- K_B = Constante de Boltzmann.
- T = Temperatura

La observación de nanopartícula en un estado superparamagnético no solo depende de la temperatura T y de la barrera de energía ΔE : cada técnica experimental viene con su propio tiempo de medición τ_m . Dependiendo de este, se puede presentar uno de los siguientes escenarios (19):

$\tau_m \ll \tau$: el tiempo promedio entre cambios de dirección es mucho más grande que el tiempo de medición. Esto pone las partículas en un estado bien definido y es usualmente referido como estado bloqueado del sistema.

$\tau_m \gg \tau$: de manera alternativa, el tiempo promedio entre cambios de dirección puede ser mucho más pequeño que el tiempo de medición. Esto implica que las mediciones muestran un estado fluctuante con diferentes spins de magnetización sin definir, siempre y cuando no haya un campo magnético externo aplicado, un momento magnético neto de cero es medido, esta situación es llamada estado superparamagnético del sistema.

Dado que los tiempos de medición tienen una gran influencia en el estado observado, conocer los típicos tiempos de medición típicos de algunos sistemas de medición:

- Magnetización DC: 100 s.
- Susceptibilidad AC: 10^{-1} a 10^{-5} s.
- Espectroscopia Mössbauer: 10^{-7} a 10^{-9} s.

Una de las implicaciones de estos estados superparamagnéticos es que, sin un campo magnético externo, el momento magnético total es cero. En cuanto un campo magnético externo es aplicado, las nanopartículas reaccionan de forma similar a un paramagneto con la excepción de que su susceptibilidad magnética es mucho mayor.

2.4.1.1 Bulto a nano

Los espines pueden retener su coalineamiento solo hasta cierto punto. Esto depende del material, pero usualmente se observa alrededor de los 100 nm o tamaños menores (21). Para partículas esféricas, el tamaño límite R puede ser aproximado por la Ec.2.

$$R = \frac{6\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

- A : rigidez del intercambio, es una medida de la temperatura crítica para el ordenamiento magnético de este material específico.
- K : anisotropía magnética de la partícula.

- μ_0 : permeabilidad del espacio libre.
- M_s : Es la magnetización de saturación. Esta cantidad es relevante ya que las partículas de un solo dominio están necesariamente magnéticamente saturadas, puesto que todas las magnetizaciones están alineadas de cualquier manera (con o sin campo magnético externo).

Esto determina el tamaño de un dominio, dentro del cual todos los espines están alineados a la misma dirección.

Las partículas en bulto y nanométricas muestran diferentes comportamientos ante un campo magnético externo. Las nanopartículas uniaxiales muestran rotaciones de espines, mientras que las partículas en bulto reaccionan a un campo magnético externo por el movimiento de las paredes de los dominios.

2.4.1.2 Barrera de Energía ΔE

La barrera de energía ΔE afecta la inversión de los espines y el tiempo de relajamiento correspondiente. La barrera de energía ocurre en partículas con anisotropías. Los espines de estas partículas muestran algunas direcciones preferenciales, los niveles de energía contienen un mínimo en las direcciones preferidas y una máxima en las direcciones menos preferidas.

Sin un campo magnético externo, la barrera de energía toma la forma:

$$\Delta E = KV \quad \text{Ec. 3}$$

Con una constante de anisotropía K y V el volumen de la partícula. En cuanto se aplica un campo magnético eterno, uno de los mínimos adquiere preferencia.

Recordando la **EC. 1**, se puede observar que el volumen V de la partícula está en el exponencial, esto explica fácilmente por que en cuanto las nanopartículas se vuelven muy grandes, el comportamiento del reverso de los momentos magnéticos pasa de ser un aspecto considerable, a ser despreciable.

2.4.1.3 Curvas M-H

Cuando un material superparamagnético se ve sometido a un campo magnético externo H sus momentos magnéticos comienzan a alinearse al campo magnético aplicado. Esto resulta en una magnetización total que contrasta en la magnetización total cero en un material superparamagnético en ausencia de un campo externo. Dependiendo de la temperatura, la magnetización neta de una muestra de nanopartículas es dada por las siguientes dos ecuaciones, dependiendo de la situación (22):

Para $T_B < T < KV/(10k_B)$: todos los momentos alineados de forma paralela al campo magnético externo.

$$M(H) = nm \tanh\left(\frac{\mu_0 H m}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 4}$$

Para $k_B T / (\mu_0 H m) < T$: la orientación no influye.

$$M(H) = nm L\left(\frac{\mu_0 H m}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

- n: densidad de las nanopartículas de la muestra.
- m: momento magnético de la nanopartícula.
- μ_0 : permeabilidad magnética en el vacío.
- L(x): la función de Langevin dependiente de x.

2.4.1.4 Fuerzas en Nanopartículas Magnéticas.

La fuerza magnética en un momento dipolar puntual m esta dado por:

$$\vec{F}_m = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} \quad \text{Ec. 6}$$

Con algunas manipulaciones y simplificaciones, se puede llegar a una forma más adecuada para los casos en los que las nanopartículas se encuentran suspendidas en algún fluido:

$$\vec{F}_m = V \Delta \chi \nabla \frac{B^2}{2\mu_0} \quad \text{Ec. 7}$$

para un $\Delta \chi$ positivo (materiales paramagnéticos en la sección), habrá una fuerza actuando en la dirección del ascenso más pronunciado del campo escalar de densidad de energía, es decir, habrá una fuerza que moverá al material hacia las regiones donde la densidad de energía magnética aumenta más rápidamente(22). Esta fuerza es debido a la interacción del material con el campo magnético externo, y la dirección de esta fuerza es hacia donde el campo magnético es más fuerte o tiene una mayor densidad de energía.

2.4.2 Función de Langevine

Las funciones de Brillouin y Langevin son dos funciones especiales que se utilizan en el estudio de materiales paramagnéticos idealizados dentro de la mecánica estadística (23). Estas funciones deben su nombre a los físicos franceses Paul Langevin y Léon Brillouin, quienes aportaron significativamente al conocimiento microscópico de las propiedades magnéticas de los materiales.

En el límite clásico, los momentos pueden alinearse continuamente en el campo y J (En la función de Brillouin, representa el número cuántico total del momento, este número cuántico es una medida del momento angular total de una partícula) puede asumir todos los valores (J tiende a infinito). La función de Brillouin se simplifica entonces en la función de Langevin:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\text{Donde } x = \frac{\mu H}{k_B T}$$

- μ es el momento magnético de la partícula.
- H es el campo magnético aplicado.
- k_B es la constante de Boltzmann.
- T es la temperatura.

Por lo tanto, La magnetización M de un conjunto de partículas superparamagnéticas bajo un campo magnético H se puede aproximar utilizando la función de Langevin:

$$M(H) = n\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 9}$$

Siendo n el número de partículas por unidad de volumen.

La función de Langevin describe cómo los momentos magnéticos de las partículas se alinean progresivamente con el campo magnético aplicado a medida que este aumenta. Esto es esencial para entender la magnetización de materiales superparamagnéticos.

Además, incorpora la influencia de la temperatura, describiendo cómo la energía térmica compite con el campo magnético para influir en la alineación de los momentos magnéticos. A altas temperaturas, la alineación es menos eficiente debido a la agitación térmica. Para campos magnéticos bajos y moderados, la función de Langevin captura el comportamiento no lineal de la magnetización, mostrando una respuesta que no llega a la

saturación inmediata, reflejando más fielmente el comportamiento real de los materiales superparamagnéticos en estas condiciones.

La función de Langevin proporciona una herramienta matemática efectiva para aproximar y entender el comportamiento de los materiales superparamagnéticos bajo un campo magnético externo. Su capacidad para describir la alineación de momentos magnéticos y la influencia de la temperatura la hace crucial para el análisis de estos materiales, ofreciendo una comprensión más profunda de sus propiedades magnéticas.

2.5 Nanopartículas Magnéticas

La nanotecnología es una de las áreas de investigación más relevantes en la ciencia actual. Está comenzando a permitir que científicos, ingenieros, químicos y médicos trabajen a niveles moleculares y celulares, logrando avances significativos en las ciencias de la vida y la salud. Las nanopartículas (NP) ofrecen importantes beneficios debido a su tamaño y propiedades físico-químicas únicas. Las nanopartículas magnéticas (MNP) han captado considerable atención por sus aplicaciones en biotecnología, biomedicina, ciencia de materiales, ingeniería y medio ambiente, lo que ha llevado a un enfoque intenso en la síntesis de diversos tipos de MNP (24).

Como materiales, son tan pequeñas que exhiben características que no pueden ser observadas en los materiales en bulto (incluso de 100 nm), estos materiales permiten acceder a comportamientos cuánticos inaccesibles de otra manera. Gracias a esto, se han logrado avances en la biología, física y química (25).

Las aplicaciones industriales de las nanopartículas magnéticas cubren un amplio espectro, desde medios de grabación magnética hasta aplicaciones biomédicas, como medios de contraste para resonancia magnética y agentes terapéuticos en el tratamiento del cáncer (26). Cada aplicación potencial de las nanopartículas magnéticas requiere diferentes propiedades. Por ejemplo, en aplicaciones de almacenamiento de datos, las partículas deben tener un estado magnético estable y conmutador para representar bits de información que no se vean afectados por fluctuaciones de temperatura.

Para usos biomédicos, por ejemplo, se prefiere la aplicación de partículas que presenten comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente (27).

Las nanopartículas de óxido de hierro, como la magnetita (Fe_3O_4) o su forma oxidada maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), son, con mucho, las nanopartículas más empleadas para. Los materiales altamente magnéticos, como el cobalto y el níquel, son susceptibles a la oxidación y son tóxicos; por lo tanto, tienen poco interés (28). Además, la principal ventaja de usar partículas de tamaños menores a 100 nm es su mayor superficie efectiva, menores tasas de sedimentación y mejor difusión tisular (29). Otra ventaja de usar nanopartículas es que las interacciones dipolo-dipolo magnéticas se reducen significativamente porque escalan como r^6 .

En casi todos los usos, el método de síntesis de los nanomateriales representa uno de los desafíos más importantes que determinará la forma, la distribución del tamaño, el tamaño de las partículas, la química superficial de las partículas y, consecuentemente, sus propiedades magnéticas (29). Los materiales ferrimagnéticos y ferromagnéticos, como el Fe_3O_4 y algunas aleaciones, tienen forma de partícula irregular cuando se obtienen triturando materiales a granel, pero pueden tener una forma esférica cuando se sintetizan mediante atomización por plasma, química húmeda o a partir de fases gaseosas y aerosoles. Además, dependiendo del mecanismo de formación, las partículas esféricas obtenidas en solución pueden ser cristalinas o amorfas si resultan de una agregación desordenada u ordenada de cristallitos, respectivamente. Además, el método de síntesis determina en gran medida el grado de defectos estructurales o impurezas en la partícula, así como la distribución de dichos defectos dentro de la partícula, determinando así su comportamiento magnético (30).

Las nanopartículas magnéticas muestran fenómenos nuevos y notables, como irreversibilidad de campo alto, campo de saturación alto, superparamagnetismo, contribuciones extra de anisotropía o bucles desplazados después del enfriamiento en campo. El comportamiento de magnetización de estas partículas por encima de cierta temperatura, es decir, la temperatura de bloqueo, es idéntico al de los paramagnetos atómicos (superparamagnetismo), excepto que están involucradas susceptibilidades y, por lo tanto, un momento extremadamente grande (31).

2.5.1 Nanopartículas Magnéticas de Precursores Naturales

Existen muchos métodos para la síntesis de nanopartículas de magnetita (32). Sin embargo, la mayor parte de ellos emplea como precursores sales de hierro. La obtención de nanopartículas de magnetita a partir de fuentes naturales ha sido poco explorada, sin embargo, existen trabajos reportados sobre este tema (33–40), varios de los cuales emplean las arenas magnéticas como precursores. La mayor parte de estas arenas se consideran óxidos de hierro de baja calidad debido al alto nivel de impurezas que afectan su porosidad y pureza. Estos problemas subrayan la necesidad de un método rentable y adecuado para la producción de óxidos de hierro de alta pureza a partir de arena magnética. Para solventar estos retos en la síntesis, se han empleado diferentes técnicas, tales como sol-gel, coprecipitación, pirólisis por pulverización de llama y métodos hidrotermales, procurando la extracción/purificación de óxidos de hierro de estas arenas magnéticas. Un ejemplo de estos métodos se encuentra en el trabajo de Shah y Ahmad (41), quienes sintetizaron exitosamente nanopartículas de óxidos de hierro a partir de arena magnética utilizando el método de precipitación, obteniendo aproximadamente un 76% de hierro. Por su parte, Salomo y Erwin (42) prepararon óxidos de hierro a partir de arena natural obtenida del río Rokan en Indonesia, utilizando el método de molino de bolas y obtuvieron un nivel de pureza de aproximadamente 35% al partir de un nivel de pureza cercano al 2%. Por su parte, Chen y Tan (43) sintetizaron maghemita mediante el método de coprecipitación a partir de arena natural obtenida en una comunidad de Singapur, según lo reportado. Los resultados presentes en la literatura indican que el proceso de preparación es fundamental para el nivel de pureza del óxido obtenido, el

cual, inevitablemente, debería aumentar sustancialmente desde una baja concentración en la arena magnética hasta una alta concentración en el producto final.

A continuación, se describen los métodos de síntesis empleados en la obtención de magnetita a partir de fuentes naturales:

A partir de magnetita natural con tamaños aproximados de 45 μm proveniente de un proceso de concentración por flotación en la Planta de Pellets de Mineral de Hierro de Compañía Minera Huasco, Chile, Morel y colaboradores (33) obtuvieron nanopartículas magnéticas de tamaños de entre 20 y 30 nm. El método empleado fue la introducción de 200 mL de disolución de hidróxido de sodio (6 M) y 0.5 mL de ácido oleico en un matraz de fondo redondo de tres bocas con agitación mecánica. Las micropartículas minerales (5 g) se disolvieron en 50 mL de ácido clorhídrico (12 M) durante 30 minutos bajo agitación constante, formándose un precipitado gris (correspondiente a los silicatos). La disolución de iones ferroso-férrico se filtró con un embudo de filtración de vidrio sinterizado antes de agregarla gota a gota al matraz en diferentes ambientes, aire y nitrógeno con una velocidad de agitación de 600 rpm. Después de la adición, la disolución se mantuvo bajo estas condiciones durante 5 minutos. Luego, se enfrió a temperatura ambiente y se separó magnéticamente, resultando en un sólido negro. Posteriormente, el sólido se lavó tres veces con agua desionizada, se separó magnéticamente y se secó al vacío durante 48 horas a 45 °C.

Un método mucho más sencillo fue reportado en 2015 (41), en donde las partículas de magnetita se separaron de minerales triturados y molidos, pasándolas por un tamiz de 200 mesh (0.075 mm). La magnetita se seleccionó manualmente bajo un binocular, seguida de separación magnética y gravimétrica para obtener materiales de alta pureza.

Por otra parte, Gunanto y colaboradores (35) emplearon arena magnética como precursor en vez de magnetita mineral. En este caso, la arena de hierro de titanomagnetita se extrajo de Lampung, Indonesia y se siguió un proceso de purificación en donde la arena fue pulverizada utilizando un molino de alta energía (HEM), y luego se disolvió en ácido clorhídrico (HCl) de calidad técnica en una proporción de 250 g/L de HCl para obtener cloruro de hierro. Posteriormente, se añadió hidróxido de sodio 5 M de calidad técnica a la solución de cloruro de hierro a una temperatura de 80°C durante 1 hora. El precipitado se lavó con agua desmineralizada hasta alcanzar un pH de 7 con el propósito de eliminar las sales residuales, luego se separó del disolvente utilizando un imán permanente y se secó en un horno a una temperatura de 100°C. La muestra de polvo seco se volvió a moler y luego se calentó a una temperatura de 400°C en un horno durante 5 horas, obteniéndose así un polvo de Fe_3O_4 . Este método resultó en partículas del orden de μm .

También existen métodos físicos que no requieren del uso de disoluciones ácidas o básicas para la purificación del precursor de arena. Tal es el caso del método de molino de bolas (36), en donde las muestras de arena de hierro fueron tomadas de Pantai Tiram en la provincia de Sumatra Occidental, Indonesia. El proceso fue mecánico y consistió en la destrucción y molienda de la muestra usando un molino de bolas. El material así obtenido fue sometido a un proceso de separación con imanes permanentes 30 veces para separar la ferrita de otros materiales mezclados en la arena de hierro (residuos). Luego, la arena de

hierro separada se disolvió en agua destilada para llevar a cabo el proceso de limpieza. Después del lavado, la arena de hierro se separó nuevamente utilizando un imán permanente 20 veces más. En este trabajo los autores exploraron la influencia del tiempo de molienda en la obtención de las fases deseadas de óxidos de hierro. Sus resultados mostraron que con un tiempo de molienda de 30 h se obtuvo una fase pura de Fe_3O_4 .

Por su parte, Heryanto (40) y su equipo de trabajo exploraron la relación entre la disolución empleada para disolver la arena magnética y las fases obtenidas. La muestra de arena de hierro proviene de Pantai Lere, en la regencia de Bima, en la provincia de Nusa Tenggara Occidental, Indonesia. El primer material fue sintetizado a partir de la disolución de 3 g de arena de hierro en una disolución 0.1 M de 3 g NaOH; el segundo material se obtuvo disolviendo 3 g de arena de hierro en una disolución 0.1 M de HCl. Para obtener el último material se colocaron 3 g de arena de hierro en una disolución con 3 g de polvo de sal y 3 g de H_2O . Las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente durante 12 h.

Todos los materiales sintetizados se calentaron en un ambiente libre de oxígeno a 80°C durante 6 h y luego se agitaron a 10 Hz durante 10 min. Todas las muestras se lavaron con agua para eliminar la contaminación de la disolución. Posteriormente se realizó un secado para eliminar agua. Las muestras secas se almacenaron en un desecador. Los patrones de DRX mostraron que el tamaño de los cristalitas de la magnetita extraída usando sal como disolvente era más pequeña que la obtenida con los otros disolventes, por lo que este método es fácil y de bajo costo. Entre todos los métodos estudiados, el más empleado por su facilidad y accesibilidad es el de coprecipitación usando HCl.

2.5.2 Aplicaciones

2.5.2.1 *Uso de Nanopartículas Magnéticas como Desemulsificantes*

Entre los desemulsificantes químicos más ampliamente usados, se encuentran los líquidos iónicos, los polímeros surfactantes, nanopartículas no magnéticas y magnéticas.

El uso de estas últimas como agentes químicos desemulsificantes ha crecido rápidamente en los últimos años. Las propiedades de estas han mostrado ser de gran utilidad para el tratamiento de un amplio intervalo de emulsiones, esto debido a su respuesta al campo magnético externo, lo que permite su fácil separación del complejo sistema de la emulsión en la que sea utilizado y, potencial recuperación y reciclado (44)

La forma en la que las nanopartículas magnéticas actúan como agentes desestabilizadores de emulsiones es similar al de cualquier desemulsificante químico, esto es debido a que el material se ve sometido a un tratamiento (generalmente un recubrimiento con

otro material) que conduce a la modificación de las propiedades superficiales de las nanopartículas. Posterior al recubrimiento, se pueden obtener nanopartículas magnéticas con superficies hidrofílicas, lipofílicas e inclusive superficies anfifílicas, según sea conveniente de acuerdo con el caso de la emulsión a tratar, esta modificación de las propiedades superficiales permite que las nanopartículas migren a la interfase aceite/agua, de acuerdo a la afinidad (polar o no polar según sea el caso), buscando reducir su energía interfacial. Esta migración a la interfase reemplaza los agentes estabilizadores que se encontraban en la emulsión originalmente, lo que reduce la tensión interfacial y fomentan la coalescencia de las gotículas dispersas(3).

Algunas de las principales diferencias respecto a cualquier otro agente químico, es la capacidad de las nanopartículas de ser manipuladas por un campo magnético externo. La rápida respuesta a la aplicación de un campo magnético, permite manipular las nanopartículas, después de que las partículas fueron agregadas a la emulsión, estas migran a la interfase, reemplazando o penetrando en la capa estabilizadora que rodea las gotículas de la fase dispersa, al aplicar el campo magnético, las nanopartículas alinean sus momentos magnéticos con el momento del campo externo, siendo atraídas por esta, permitiendo que el proceso de coalescencia de las gotículas y posterior separación de fases sea más rápida comparado con la aplicación de desémulsificantes químicos, además, al verse atraídas las partículas por el campo externo, es posible recuperar estas últimas. Las fases de hidrocarburo y agua se separan por decantación mientras que las nanopartículas se encuentran decantadas en el fondo, atraídas por el campo magnético, estas se pueden recuperar, conservando sus propiedades superficiales anteriormente modificadas, siendo viables para su reuso en otro proceso de desémulsificación, una sugerencia del funcionamiento esquemático de las nanopartículas como desémulsificantes puede ser encontrado en la Figura 10. Mecanismos de Demulsificación de MNPs Figura 10 (6,8,45,46).

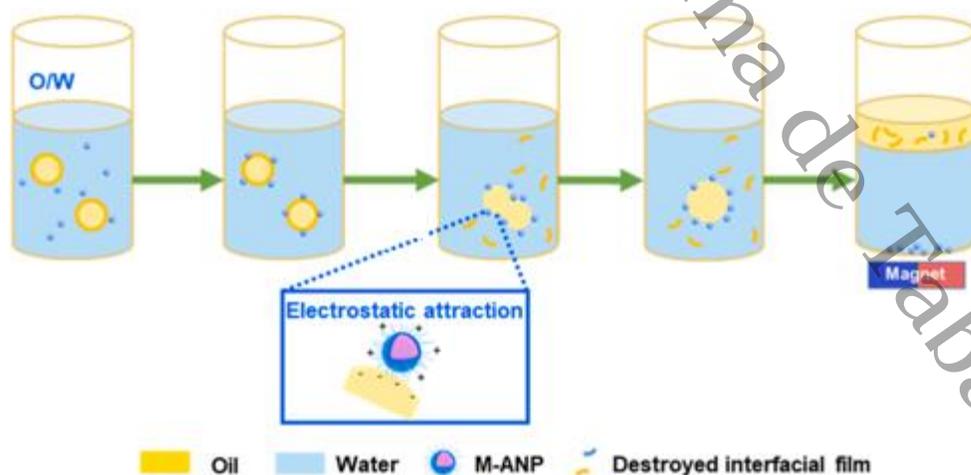


Figura 10. Mecanismos de Demulsificación de MNPs

Existen múltiples métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas empleados para obtener material para estas aplicaciones, tales como la síntesis por co-precipitación (47), la síntesis solvotermal (48), sol-gel (49), redox (50), entre otras. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas magnéticas utilizando recursos naturales de magnetita mineral ha sido poco explorada como un método para obtener materiales aplicables a la desestabilización de emulsiones de petróleo.

2.5.2.2 *Uso de Nanopartículas Magnéticas para Desestabilizar Emulsiones O/W*

Como se puede ver en (44), para el tratamiento de emulsiones de petróleo crudo en agua (O/W) las nanopartículas magnéticas están creciendo rápidamente como una alternativa a los desemulsificantes comerciales, principalmente por sus excelentes propiedades magnéticas que permiten la separación y recuperación del material, además de la posibilidad de conducir procesos de funcionalización superficial y su gran área superficial.

Una variedad de nanopartículas magnéticas ha sido aplicada con éxito como agentes desemulsificantes en el tratamiento de aguas oleosas residuales. Estas nanopartículas son especialmente efectivas debido a su capacidad para responder a un campo magnético externo. Previa modificación de las superficies de las nanopartículas (mediante recubrimiento con un agente surfactante), las nanopartículas migran hacia la interfaz aceite-agua, atrapando las gotas dispersas en la emulsión. Este proceso facilita la coalescencia de las gotas de aceite, promoviendo su aglomeración en gotas más grandes que pueden separarse más fácilmente del agua. Así, el uso de nanopartículas magnéticas no solo mejora la eficiencia del proceso de desemulsificación, sino que también ofrece un método controlable y ajustable para tratar las emulsiones de petróleo, haciendo el tratamiento de aguas residuales más eficaz y rentable.

Mediante la modificación de la superficie, trabajos anteriores han logrado obtener nanopartículas superficialmente modificadas con surfactantes o polímeros aplicados a una amplia variedad de emulsiones de petróleo en agua, tal como podemos ver en (46), en el cual se obtuvieron nanopartículas con un recubrimiento monocapa de ácido Oleico (OA) las cuales son utilizadas como un desemulsificante para petróleo crudo en agua. Se demostró que el ácido oleico no es un surfactante económicamente viable para conducir la funcionalización de las nanopartículas con esta aplicación, ya que a temperatura ambiente, una concentración de 30g/L alcanza una eficiencia de demulsificación del 36%, siendo necesario aumentar hasta una concentración de 100 g/L para alcanzar una eficiencia del 97%, siendo poco redituable tanto por la cantidad de material a utilizar en el tratamiento como por el campo magnético tan grande que tendría que utilizarse para separar las nanopartículas magnéticas.

Por otro lado, lo que podemos observar en el trabajo de Wai y colaboradores es que se ha optado también por nanocompositos con magnetita (Fe_3O_4). Nanopartículas de magnetita fueron recubiertas en nanosheets de óxido de grafeno reducido mediante un método de síntesis química in situ (51).

Las pruebas que se realizaron para probar el desempeño de este material como desemulsificante para el tratamiento de aguas oleosas residuales dio como resultado que a una concentración de 29 g/L este tiene una eficiencia del 96%.

El potencial uso de materiales sintetizados anteriormente como agentes desemulsificantes para el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera son considerables. Sin embargo, podemos notar que para alcanzar altos porcentajes de eficiencia en la separación de las emulsiones se están usando concentraciones muy altas, lo cual como se ha dicho, por diversos factores y pese a su reciclabilidad, no resulta conveniente ni económicamente atractivo.

2.5.2.3 Uso de Nanopartículas Magnéticas para Desestabilizar Emulsiones W/O

La aplicación de nanopartículas magnéticas como desemulsificantes de emulsiones tipo agua en petróleo/ (W/O) tiene un principio similar, la mecánica del funcionamiento de estos materiales es similar entre ellos para ambas aplicaciones, siendo la diferencia principal las propiedades superficiales. Para el caso de las emulsiones W/O las nanopartículas deben exhibir una superficie hidrofílica, que le permita migrar a la interfase de este tipo de emulsión.

Un ejemplo de esto es lo visto en Peng et al., 2012, en el cual se obtuvieron nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 “injertadas” con Ethyl-Cellulosa, colocando este compuesto interfacialmente activo para modificar la superficie de las nanopartículas de magnetita, a las cuales llamaron M-EC.

Las M-EC demostraron una eficiencia del 93% de desemulsificación a una dosis de 1.5 wt%. La Ethyl-Celulosa por sí sola no mostro ninguna señal de comenzar a desestabilizar la emulsión en la cual fueron probados los materiales dentro de los primeros 60 minutos, en contraste, las M-EC en 30 minutos incluso sin la presencia del campo magnético externo lograron desestabilizar las emulsiones, esta reacción por su puesto, puede acelerarse con la presencia de un campo magnético externo, con este presente, se logró la separación del 80 % del agua contenida originalmente en la emulsión en un tiempo de 2 minutos a temperatura ambiente.

Después de ser recicladas 10 veces, las M-EC demostraron no perder su eficiencia para separar el agua del hidrocarburo.

Si bien, este antecedente establece parte del camino a seguir y demuestra el potencial que tienen las nanopartículas magnéticas como agentes desestabilizadores de emulsiones de petróleo, queda espacio para explorar diferentes formas de aproximación que mejoren los porcentajes de eficiencia a menores concentraciones y reciclabilidad de estas.

Además, en trabajos para ambos tipos de emulsiones, generalmente se utilizan emulsiones fabricadas en laboratorio, con condiciones controladas y agentes estabilizadores bien conocidos, esto en contraste con emulsiones generadas naturalmente en los procesos del petróleo, en las cuales estos agentes son una mezcla de asfaltenos, resinas, sólidos entre otros, por lo cual es necesario comenzar pruebas en emulsiones reales obtenidas de condiciones naturales, para poder evaluar realmente la efectividad de los materiales como potenciales agentes demulsificantes para la industria.

Por todo lo visto anteriormente, en este trabajo se evaluará la viabilidad de la síntesis de nanopartículas magnéticas a partir de fuentes naturales, comparando sus propiedades físico-químicas con las de nanopartículas magnéticas sintetizadas por co-precipitación.

De acuerdo con la revisión, nanopartículas magnéticas han sido utilizadas como agentes desestabilizadores de emulsiones de petróleo. Sin embargo, el uso de precursores naturales ha sido poco explorado. En este trabajo evaluaremos el uso de nanopartículas magnéticas obtenidas mediante precursores de arena como agentes desemulsificantes y comparándolos también con nanopartículas magnéticas obtenidas de co-precipitación, utilizando la misma metodología para la modificación superficial de estas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

3 Justificación

La propuesta se enfoca en enfrentar los desafíos relacionados con las emulsiones de petróleo-agua y agua-petróleo en la industria petrolera, problemas que disminuyen la eficiencia en la producción de hidrocarburos y generan riesgos ambientales. Se enfatiza la urgencia de desarrollar métodos más efectivos y sostenibles para tratar estas emulsiones, con el objetivo de minimizar las pérdidas de producción y reducir el impacto ambiental.

Se plantea el uso de nanopartículas magnéticas (MNPs) como una alternativa innovadora y sostenible, debido a sus propiedades magnéticas que permiten su fácil separación de las emulsiones mediante un campo magnético externo. La originalidad del proyecto radica en la posibilidad de obtener estas nanopartículas a partir de fuentes naturales locales ricas en hierro.

El proyecto incluye la síntesis y caracterización de las MNPs, así como la modificación de sus propiedades superficiales para optimizar su interacción con las emulsiones. Se busca desarrollar un material reciclable y eficiente, aplicable en diversas etapas de la producción petrolera, desde el tratamiento de emulsiones en plantas de separación hasta la gestión de aguas residuales oleosas.

Esta propuesta no solo se alinea con la búsqueda de soluciones sostenibles y económicamente viables, sino que también aprovecha los recursos naturales disponibles en la región. Presenta un enfoque integral que aborda la complejidad del problema y fomenta la responsabilidad ambiental.

3.1 Hipótesis

La síntesis y modificación superficial mediante el recubrimiento con Dodecil Bencen Sulfonato de Sodio de nanopartículas magnéticas, partiendo de precursores naturales encontrados en arenas de hierro, en comparación con la síntesis (y modificación superficial) de nanopartículas magnéticas por el método de coprecipitación, resulta en agentes magnéticos desestabilizantes, con superficie lipofílica que actúan como desestabilizadores de emulsiones tipo aceite en agua (O/W) con eficiencia similar entre ambos productos de los dos métodos de síntesis. Además, ambos métodos producen nanopartículas magnéticas con propiedades similares, tales como tamaño y morfología de partículas, fase cristalina y comportamiento superparamagnético.

3.2 Preguntas de Investigación

- ¿Síntetizar nanopartículas magnéticas a partir de precursores naturales encontrados en arenas con alto contenido de hierro resulta materiales similares en propiedades físico-químicas en comparación con el material obtenido mediante el método de síntesis de coprecipitación?
- ¿Es posible modificar las propiedades superficiales de estos materiales para obtener un material que sea una solución para emulsiones tipo aceite en agua (O/W)?

- ¿Las diferencias entre los métodos de síntesis pueden afectar la eficiencia de desemulsificación del agente desemulsificante magnético?

4 Objetivo General

Sintetizar, caracterizar, modificar superficialmente y evaluar nanopartículas magnéticas obtenidas a partir de sales de hierro y de fuentes minerales (arenas y rocas), en la desemulsificación (separación) de emulsiones de petróleo en agua (O/W).

4.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas magnéticas a partir del mineral de magnetita obtenido de fuentes naturales (MMNP).
- Sintetizar nanopartículas magnéticas a partir de Cloruro de Hierro (FeCl_3) por el método de coprecipitación (SMNP).
- Realizar la caracterización físico-química de las nanopartículas magnéticas obtenidas mediante los dos métodos, empleando las técnicas: DRX, IR, HR-TEM, PPMS.
- Comparar las propiedades físico-químicas de las nanopartículas sintetizadas mediante los dos métodos.
- Modificar las propiedades superficiales de las nanopartículas magnéticas (MMNP y SMNP) mediante funcionalización utilizando Dodecil Bencen Sulfonato de Sodio (SDBS).
- Evaluar las nanopartículas magnéticas (SMNP y MMNP) y modificadas superficialmente, en la desemulsificación de emulsiones petróleo en agua (O/W).

5 Materiales y Métodos

5.1 Materiales

El Cloruro de Hierro (FeCl_3), Sulfito de Sodio (Na_2SO_3), Hidroxido de Amonio (NH_4OH) y Ácido Clorhídrico (HCl) fueron todos obtenidos de Sigma Aldrich en grado reactivo. El Docecil Bencen Sulfonato de Sodio (SDBS) fue obtenido de Sigma Aldrich y utilizado sin ningún tratamiento adicional.

Las arenas utilizadas fueron recolectadas de playas del municipio de Paraíso, Tabasco y posteriormente se separó el contenido de hierro magnéticamente con un imán de Neodimio.

La emulsión aceite en agua (o/w) fue preparada en laboratorio sin utilizar ningún agente estabilizante además de los encontrados naturalmente en el hidrocarburo.

5.2 Síntesis de Nanopartículas Magnéticas Sintéticas (SMNP)

Siguiendo el método de coprecipitación reportado por Qu Shengchun (1999), se sintetizaron nanopartículas de magnetita, las cuales nombraremos como (SMNP).

30 mL de una disolución 2 mol/L de FeCl_3 se agrega a un vaso de precipitado de 200 mL, en un volumen de agua destilada igual a la disolución. A continuación, son agregados 20 mL de una disolución 1 mol/L de Na_2SO_3 al vaso de precipitado en agitación. Se puede observar un cambio en el color, sugiriendo la formación de iones complejos.

En un vaso de precipitado de 1000 mL, se agregan 50.8 mL de hidróxido de amonio diluido en un volumen igual de agua destilada.

La mezcla de $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ es agregada por goteo en el vaso de precipitado manteniendo la agitación durante 30 minutos, enseguida se diluye hasta 800 mL, se puede observar la formación de un precipitado negro.

Transcurrido el tiempo de agitación, el precipitado es separado magnéticamente, el sobrenadante es descartado y el polvo negro es lavado repetidas veces con agua destilada hasta eliminar los iones en suspensión. Después el polvo es filtrado a vacío y secado a temperatura ambiente.

5.3 Síntesis de Nanopartículas Magnéticas Minerales (MMNP)

Partiendo de arena obtenida de las playas del municipio de Paraíso, en el estado de Tabasco, México, se aislaron nanopartículas de magnetita, las cuales fueron llamadas (MMNP).

Tomando como base el método de síntesis visto en (54), primero se separan las arenas de hierro del resto de arenas, esto mediante separación magnética, el proceso se repite 10 veces para incrementar la pureza de las arenas.

Entonces, 40 g de arena son disueltos en 38 mL de ácido clorhídrico HCL (12 M) a 55°C y agitados mecánicamente durante 60 minutos, la reacción química que ocurre es la siguiente:



La disolución obtenida es filtrada al vacío y añadida por goteo en un vaso de precipitado con 73 mL de NH_4OH manteniendo agitación mecánica durante una hora. Se puede observar la formación de un precipitado negro, que pasado el tiempo es separado magnéticamente, el sobrenadante descartado y el polvo negro obtenido es lavado con agua destilada repetidas veces hasta eliminar las impurezas. Lo descrito anteriormente satisface la ecuación siguiente:



El polvo es secado a temperatura ambiente posteriormente.

5.4 Funcionalización de Nanopartículas Magnéticas

Se realizó una modificación de las propiedades superficiales de las nanopartículas mediante un proceso de recubrimiento utilizando Dodecil Bencen Sulfonato de Sodio (SDBS) para funcionalizar las nanopartículas de magnetita.

1 g de magnetita se dispersa en 30 mL de agua destilada en agitación mecánica en un vaso de precipitado de 200 mL. A este último se agrega por goteo una disolución al 15% (w/w) de SDBS hasta tener en el vaso de precipitado una relación 1:5 molar entre ambas sustancias.

La agitación se continua durante 24 h, después, las nanopartículas son separadas magnéticamente, lavadas múltiples veces y secadas a temperatura ambiente.

Esta metodología es seguida para las SMNPs y para las MMNPs, obteniendo nanopartículas de magnetita sintética recubiertas con SDBS (SMNP@SDBS) y nanopartículas de magnetita mineral recubiertas con SDBS (MMNP@SDBS).

5.5 Caracterización de materiales

5.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas y los tamaños de cristal se obtienen de los patrones de difracción con un equipo de Difracción de Rayos X, medidos con un equipo D2 Bruker, con ánodo de Cu (1.5410 Å), de 10° a 90° con tiempo de paso de 1 s y longitud de paso de 0.05°.

5.5.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo JEM 2100, con un voltaje de aceleración de 200 KV y un filamento de LaB6. Las imágenes fueron tomadas en modo TEM campo claro y en difracción de electrones de área selecta. La magnificación máxima alcanzada es de 1,500,000x. La muestra fue depositada en rejillas de cobre con recubrimiento de carbono, de 3.05 mm de diámetro. Mediante la técnica SAED (Selected Area Electron Diffraction) se obtuvieron distancias interplanares.

5.5.3 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Los patrones de infrarrojo fueron obtenidos por la técnica de Bromuro de potasio (transmisión) en un espectrómetro infrarrojo (FT-IR) en el intervalo de número de onda de 4000–400 cm^{-1} .

5.5.4 Magnetometría de Corriente Directa (DC)

Las propiedades magnéticas fueron medidas mediante un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) ACMS II de Quantum Design con el método de medición de magnetización con corriente directa DC.

5.6 Pruebas de Desemulsificación

La emulsión (O/W) fue obtenida en el laboratorio. Se utilizó hidrocarburo mediano (27° API) con una concentración del 5% en agua destilada, esta mezcla fue sometida a una agitación mecánica a 2200 RPM durante 24 horas. Posteriormente, se observan cambios en viscosidad y color del agua, lo que indica la formación de una dispersión coloidal estable de hidrocarburo en el agua. Esta emulsión fue almacenada y observada durante varios días para confirmar su estabilidad en el tiempo antes de ser utilizada para las pruebas de eficiencia de desemulsificación. Una muestra de la emulsión es tomada y reservada como control.

Para las pruebas de desemulsificación, 10 mL de emulsión son tomados en una probeta, a esta misma es agregada una cantidad de nanopartículas magnéticas y es sometida a agitación mecánica durante 15 minutos, para fomentar la migración de las nanopartículas a la interfase de la mezcla, una vez transcurrido este tiempo la agitación se detiene y se permite precipitar las nanopartículas con la ayuda de un imán de Neodimio (Nd) de 1.2-1.4 T aproximadamente, en contacto directo con el fondo de la probeta (una distancia mínima de apenas el grosor de la probeta de 2mm). La separación de dos fases, una de hidrocarburos arriba y agua debajo puede ser observada, ambas fases son separadas por decantación y las nanopartículas son recuperadas para su posterior reutilización. Estas pruebas se repitieron tanto para las SMNP@SDBS como para las MMNP@SDBS usando la misma dosificación en ambas, con el objeto de comparar su eficiencia para separar las emulsiones.

La fase acuosa es sometida a pruebas de contenido de hidrocarburo para evaluar la eficiencia de las nanopartículas para la separación de la emulsión con la siguiente ecuación (Ec. 10).

$$DE = \frac{HC - HC_0}{HC_0} \times 100 \quad Ec. 10$$

Donde HC es el contenido de hidrocarburo resultado de la prueba y HC_0 es el contenido de hidrocarburo de la prueba realizada a la probeta de control.

6 Resultados

6.1 Caracterizaciones

6.1.1 Nanopartículas Magnéticas Sintéticas (SMNP) y Nanopartículas Magnéticas Minerales (MMNP)

6.1.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para confirmar la obtención de la fase de óxido de hierro requerida con la metodología de síntesis seguida, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X. Los patrones resultantes se pueden ver en la Figura 11, los cuales muestran patrones con mucha similitud. Tanto el patrón correspondiente a la SMNP (Figura 11a) como el patrón de las MMNP (Figura 11b) sugieren una estructura de espinela inversa, correspondiente con la fase cristalina de magnetita (PDF-1539747).

El tamaño de cristal, obtenido con la ecuación de Scherrer usando el valor de Full-Width at Half-Maximum (FWHM) en el pico (3 1 1) es de 11.64 nm para SMNP y de 10.40 nm para MMNP.

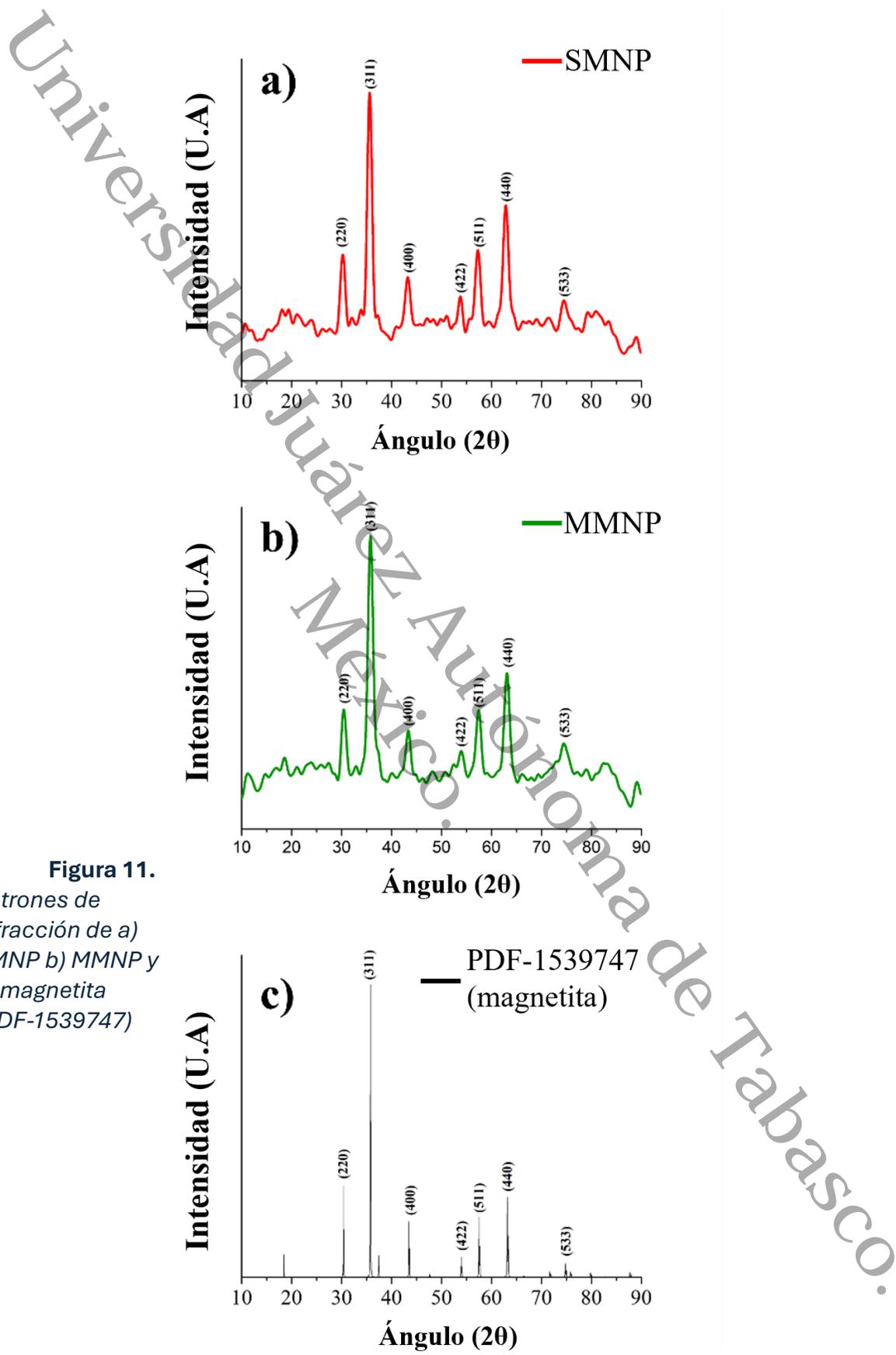


Figura 11.
 Patrones de difracción de a) SMNP b) MMNP y c) magnetita (PDF-1539747)

6.1.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

Las micrografías obtenidas con Microscopia Electrónica de Transmisión para las SMNP (Figura 12a) y MMNP (Figura 13a) muestran una morfología de partículas con tendencia a las esferas para ambos casos, aglomeradas muy probablemente por medio de fuerzas de Van der Waals.

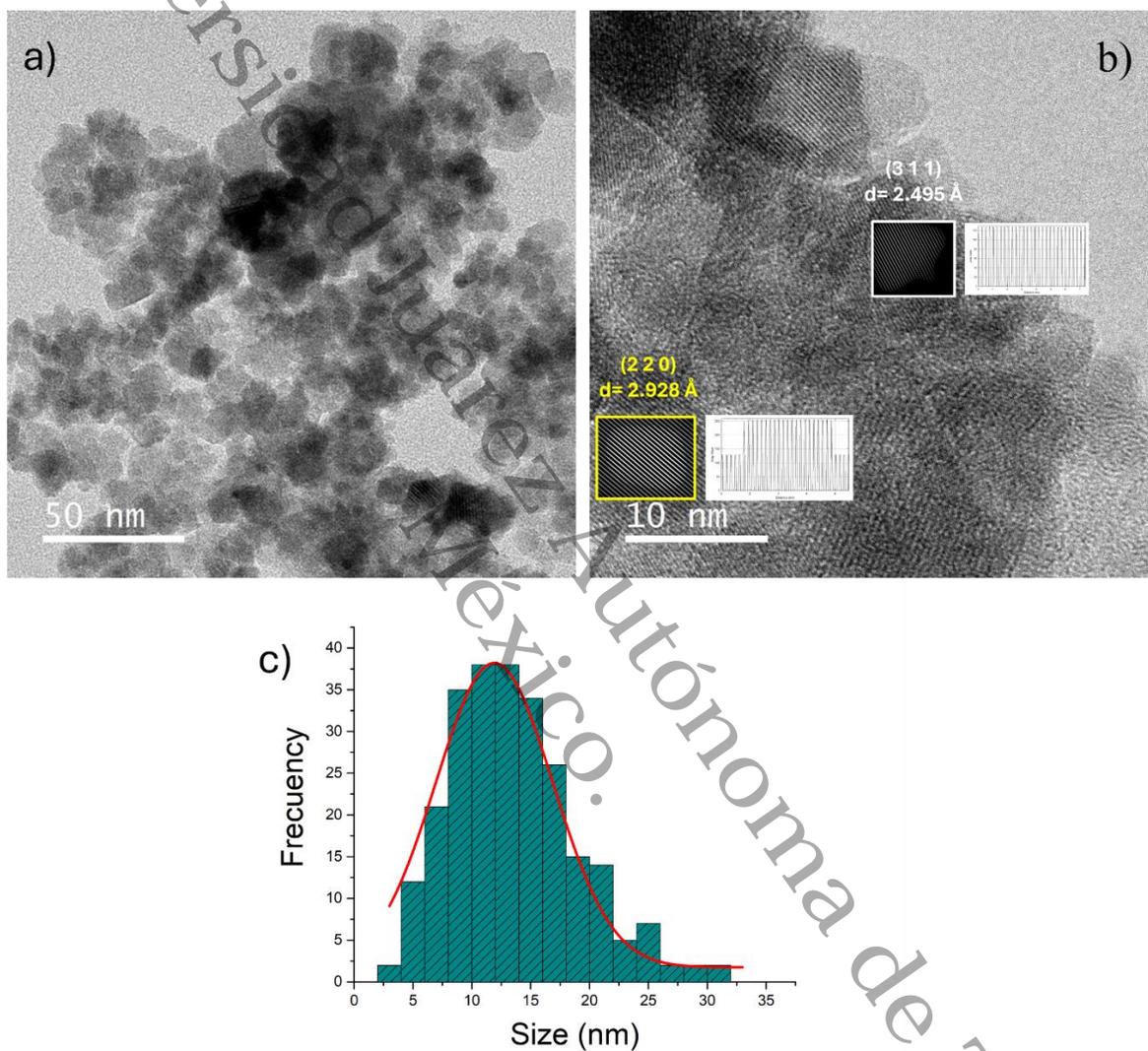


Figura 12. **a)** Imagen TEM de SMNP mostrando histograma de tamaño de partícula. **b)** planos cristalinos identificados en una partícula de la imagen TEM. **c)** histograma de distribución de tamaño de partícula.

Los histogramas correspondientes, que se pueden encontrar en las figuras mencionadas, muestran la tendencia de los tamaños de las nanopartículas, estos se encuentran alrededor de los 12 nm para el caso de las SMNPs y 10 nm para las MMNPs, esta diferencia

es mínima y tiene un impacto prácticamente nulo en las propiedades de interés de estos materiales, podría ser atribuida a una ligera diferencia en el pH durante la nucleación y crecimiento de las nanopartículas entre los dos métodos de síntesis explorados. Los tamaños de partícula para ambos casos coincide aproximadamente con el tamaño de cristal calculado con los patrones de DRX, por lo que se puede concluir que las nanopartículas son monocristales. Mediante la técnica de SAED (Selected Area Electron Diffraction) se identificaron los planos (3 1 1) con un factor de empaquetamiento $d=2.495 \text{ \AA}$ y (2 2 0) con un factor de empaquetamiento $d=2.928 \text{ \AA}$ en la micrografía de SMNP (Figura 12b), los mismos planos (3 1 1) y (2 2 0) fueron identificados en la micrografía de las MMNP (Figura 13b) ambos son planos característicos de la estructura de espinela inversa de la magnetita, por lo que es seguro concluir que, reforzando los resultados de Difracción de Rayos X (DRX), encontramos partículas de magnetita de tamaños nanométricos. En estas evaluaciones encontramos partículas con tamaños dentro del intervalo de 3 a 12 nm.

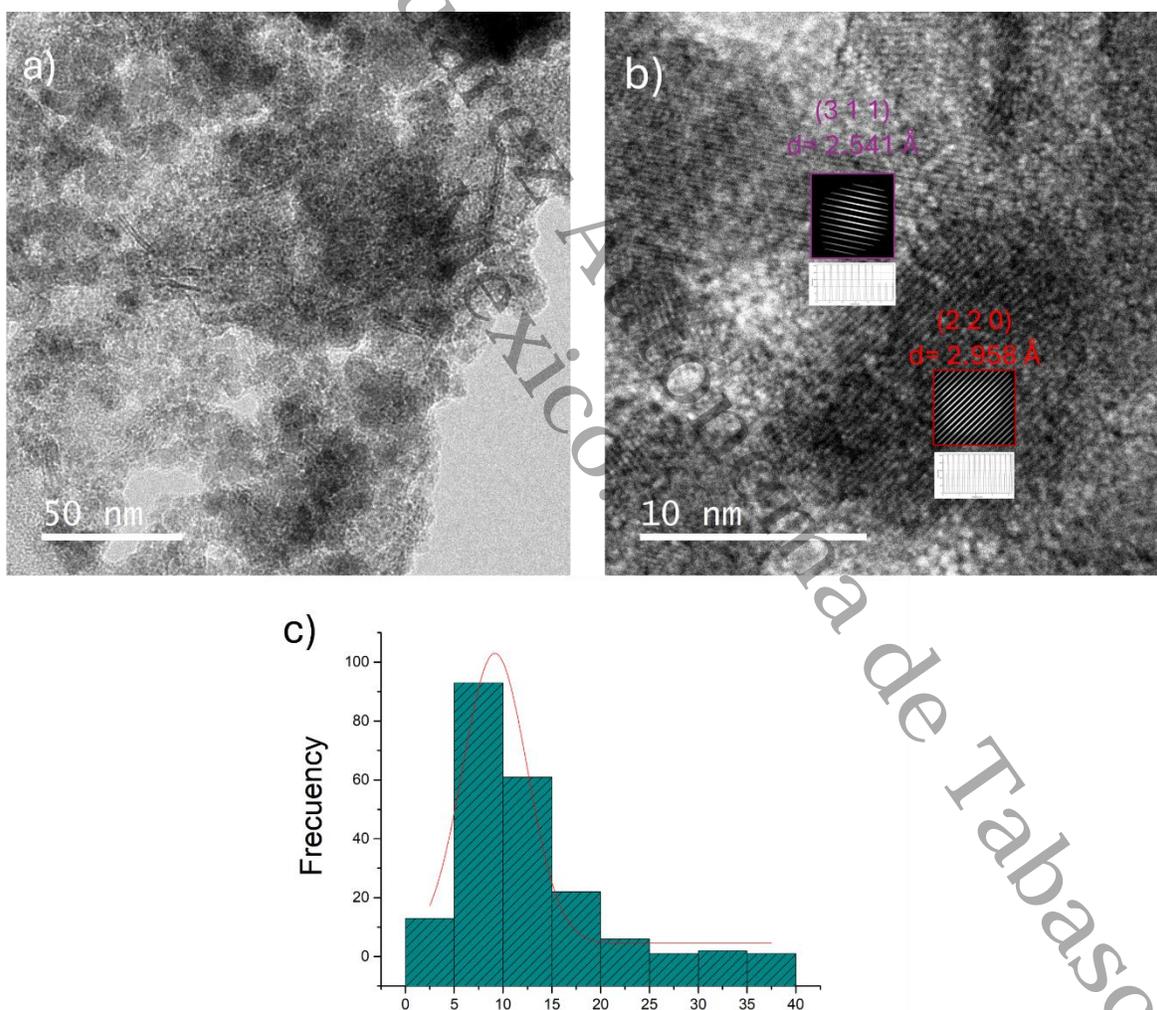


Figura 13. **a)** Imagen TEM de MMNP mostrando histograma de tamaño de partícula. **b)** planos cristalinos identificados en una partícula de la imagen TEM. **c)** Histograma de distribución de tamaño de partícula.

6.1.1.3 Magnetometría de Corriente Directa (DC)

La Figura 14 muestra las curvas de magnetización a 300 K de SMNP (Figura 14a) y MMNP (Figura 14b), en ambos casos se realizó un ajuste a la función de Langevine, que, aunado a la típica forma sigmoideal de la curva y los valores bajos de coercividad cercanos a cero a temperatura ambiente, señalan que ambos materiales comparten el típico comportamiento superparamagnético esperado de nanopartículas magnéticas.

Se puede observar una diferencia en la magnetización de saturación, siendo mayor para el caso de las SMNPs y menor para las MMNPs, esto puede ser explicado con lo observado en las imágenes obtenidas de TEM, en las cuales se puede observar una mayor aglomeración en el caso de las MMNP, esta aglomeración puede influir en las propiedades magnéticas, debido a que las interacciones dipolares entre partículas muy cercanas pueden formar estructuras magnéticas colectivas, lo cual causaría una reducción de la magnetización de saturación global (55).

A continuación, en la Tabla 2: Magnitudes de propiedades magnéticas de SMNP y MMNP se muestran algunos valores de las propiedades magnéticas de las SMNPs y las MMNPs. Si bien como se menciono anteriormente, los valores de estas propiedades no son exactamente iguales, la diferencia no es lo suficientemente significativa para y ambos resultan en materiales con propiedades magnéticas viables para ser utilizados como agentes desemulsificantes magnéticos.

Tabla 2: Magnitudes de propiedades magnéticas de SMNP y MMNP

Material	Magnetización de saturación (Ms)	Magnetización remanente (Mr)	Campo magnético de saturación (Hs)
SMNP	60.63 emu/g	2.73 emu/g	5911.41 Oe
MMNP	47.01 emu/g	1.99 emu/g	5084.98 Oe

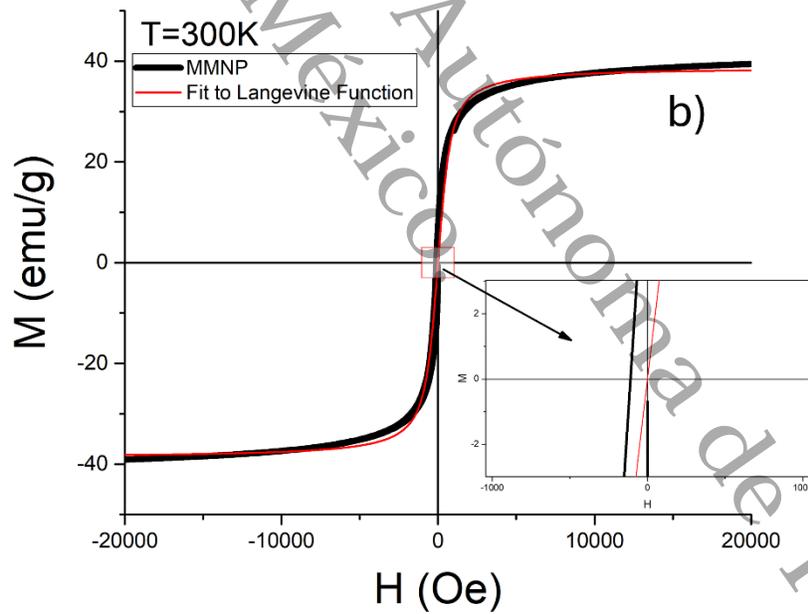
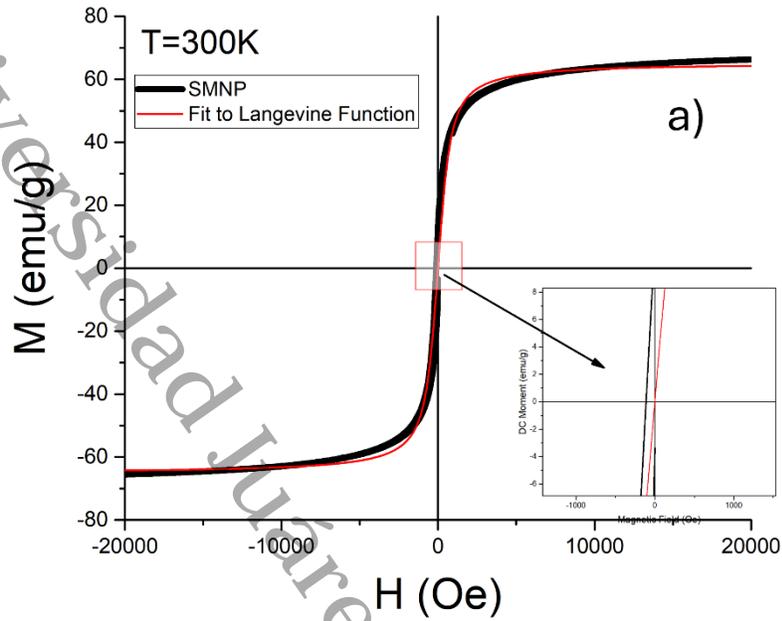


Figura 14. Curvas de Magnetización (M) contra Campo (H) de: a) SMNP y b) MMNP

6.1.2 Caracterización de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas con SDBS

6.1.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las SMNP (Figura 15a) y las MMNP (Figura 15b) después de seguir la metodología anteriormente mencionada para el proceso de recubrimiento, muestran patrones prácticamente sin ningún cambio antes (Figura 11) y después de la funcionalización (las nanopartículas obtenidas por coprecipitación serán llamadas SMNP@SDBS y MMNP@SDBS tras su funcionalización). Esto sugiere que el proceso se realizó exitosamente sin inducir un cambio de fase en el óxido de hierro, ni alterar la estructura cristalina de esta, resultando en nanopartículas de magnetita recubiertas con Dodecylbenzen sulfonato de sodio (SDBS).

El SDBS no muestra evidencia de su presencia en los patrones de difracción obtenidos, lo cual era esperable dado que se trata de una molécula orgánica y de un tamaño relativamente grande.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

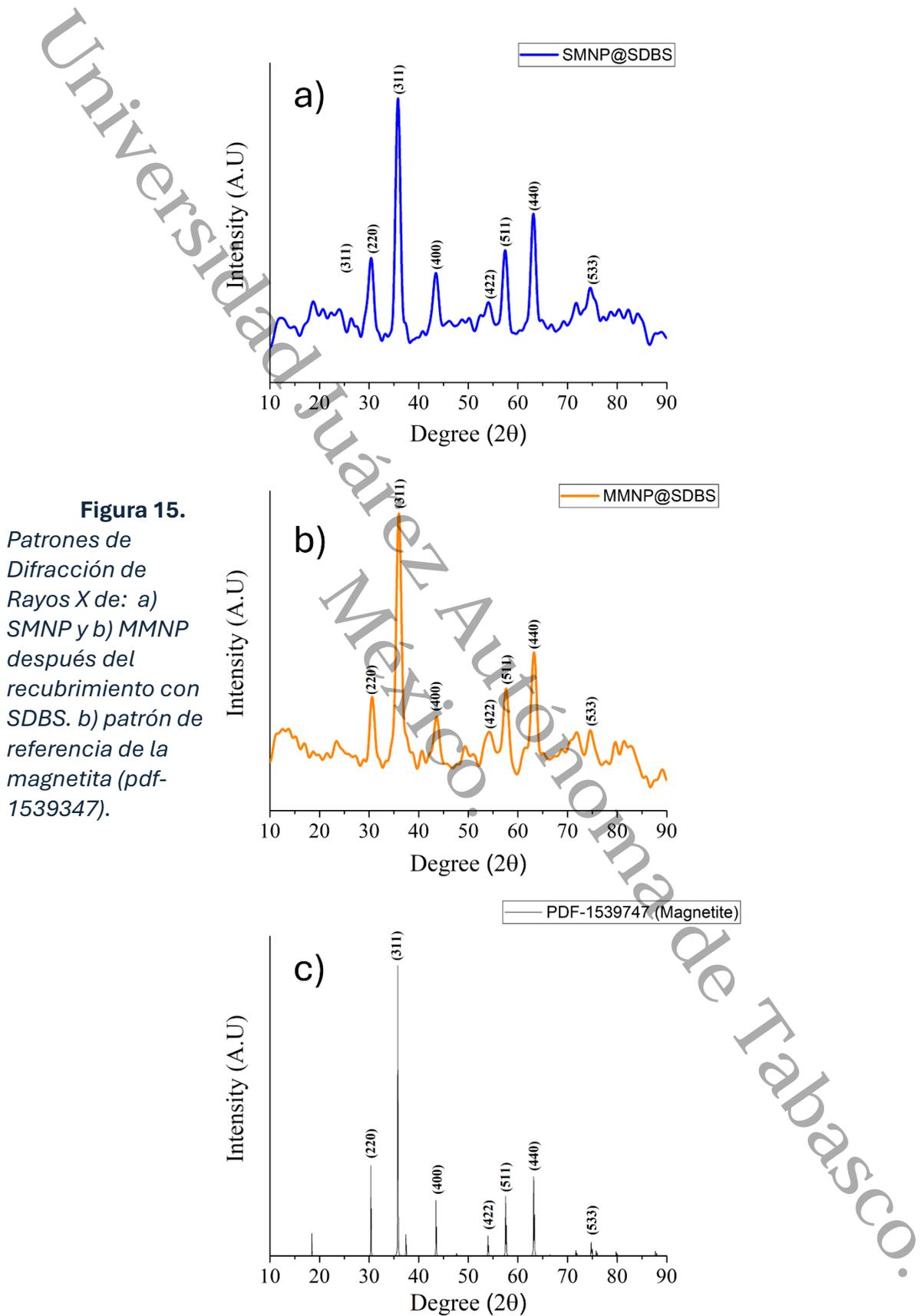


Figura 15.
 Patrones de Difracción de Rayos X de: a) SMNP y b) MMNP después del recubrimiento con SDBS. b) patrón de referencia de la magnetita (pdf-1539347).

6.1.2.2 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Para corroborar que el proceso de funcionalización se condujo de manera correcta, se obtuvieron espectros de transmitancia de infrarrojo FT-IR para las SMNP antes y después (SMNP@SDBS) del proceso de recubrimiento, como se puede observar en la Figura 16.

Los espectros de las nanopartículas sometidas al proceso de recubrimiento muestran la aparición de las bandas correspondientes al enlace C=H (1593 cm^{-1}) del anillo bencénico del SDBS y al enlace S=O (1185 cm^{-1}) del sulfonato de la molécula del SDBS, además de la banda del grupo metenil (CH) (2939 cm^{-1}), lo cual es evidencia de la presencia de la molécula de SDBS y de que se condujo correctamente el recubrimiento superficial de las partículas (56).

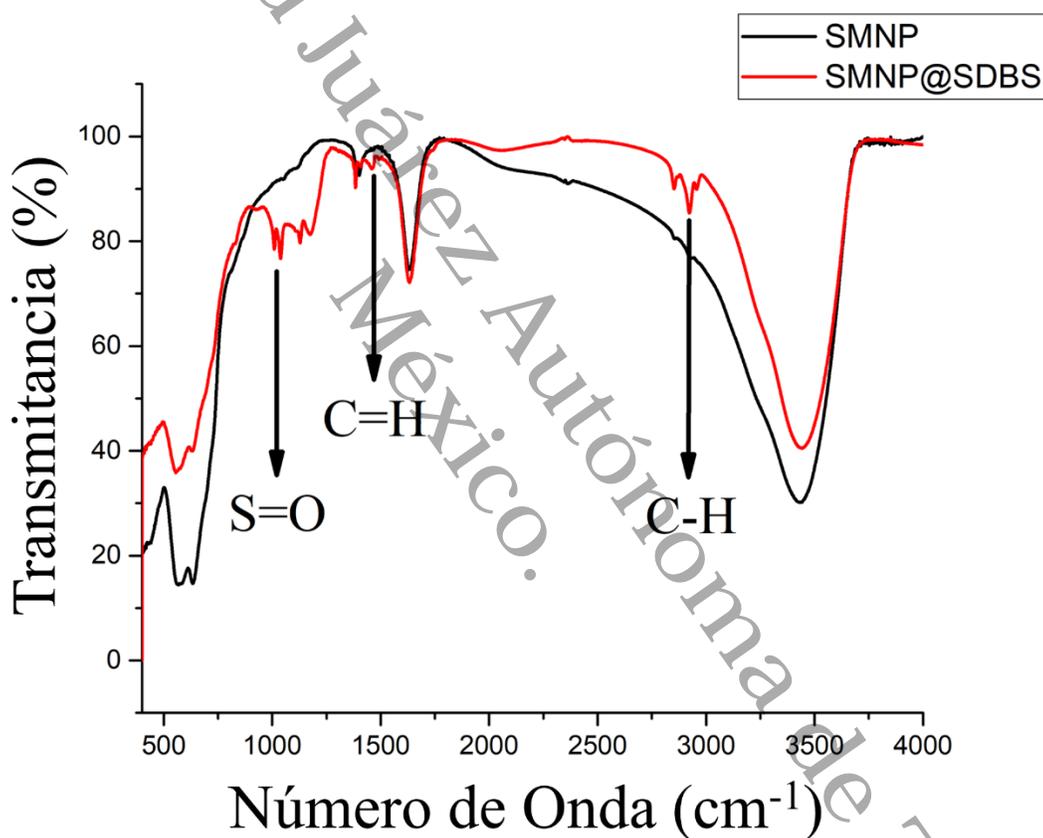


Figura 16. Espectro de Transmitancia FT-IR de SMNP antes (negro) y después del recubrimiento (rojo)

Para el caso de las MMNP (Figura 7), se identificó la aparición de las bandas correspondientes al enlace C=H (1593 cm^{-1}) del anillo bencénico del SDBS, a la banda del enlace S=O (1185 cm^{-1}), también la banda del grupo methenyl (CH) (2939 cm^{-1}), además de

una banda en 2320 cm^{-1} , que se puede atribuir a otro modo vibracional combinado del grupo methenyl.

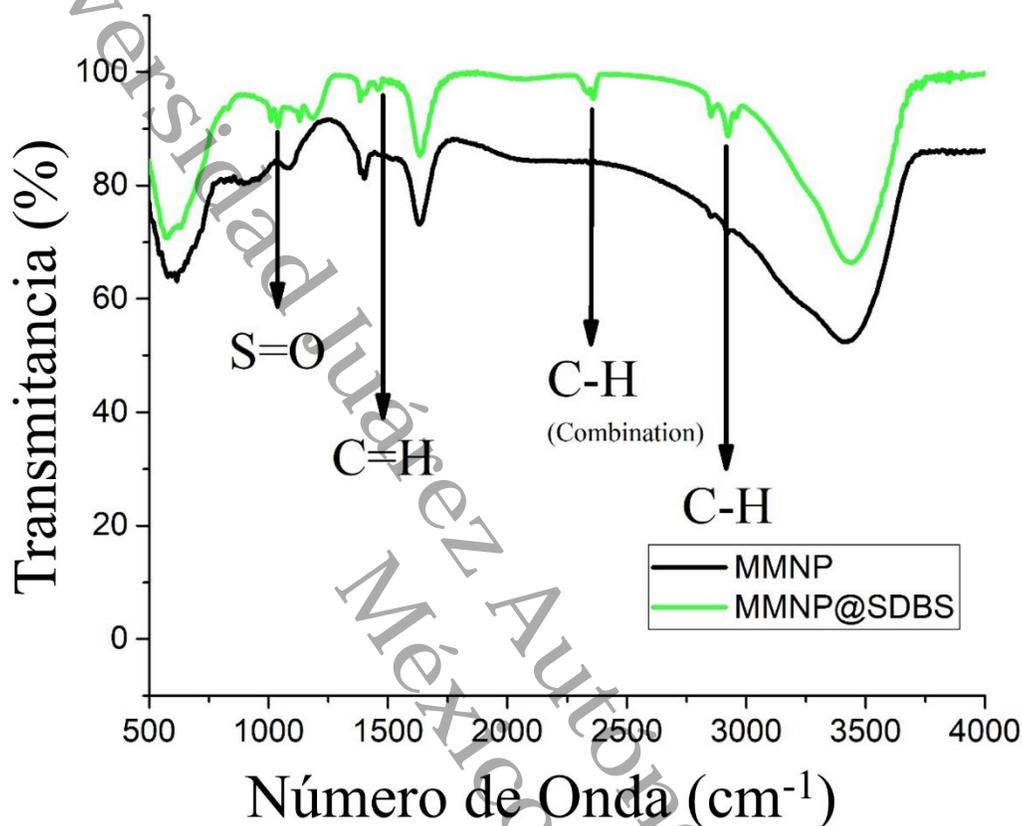


Figura 17. Espectro de Transmitancia FT-IR de MMNP antes (negro) y después del recubrimiento (verde)

6.1.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías TEM de SMNP@SDBS (Figura 18a) muestran que el proceso de recubrimiento no afectó el tamaño o la morfología de las nanopartículas magnéticas, estas siguen siendo de formas aproximadamente esféricas y de tamaños alrededor de los 12 nm, se puede observar una ligera diferencia en el empaquetamiento de las partículas, viéndose menos aglomeradas, sin embargo, no es una diferencia significativa y puede ser atribuida al recubrimiento de las nanopartículas.

Las nanopartículas MMNP (Figura 18b) tampoco se vieron afectadas en su tamaño de partícula ni morfología, igual que para el caso de las MMNP sin recubrimiento, se observa un mayor empaquetamiento respecto a las SMNP.

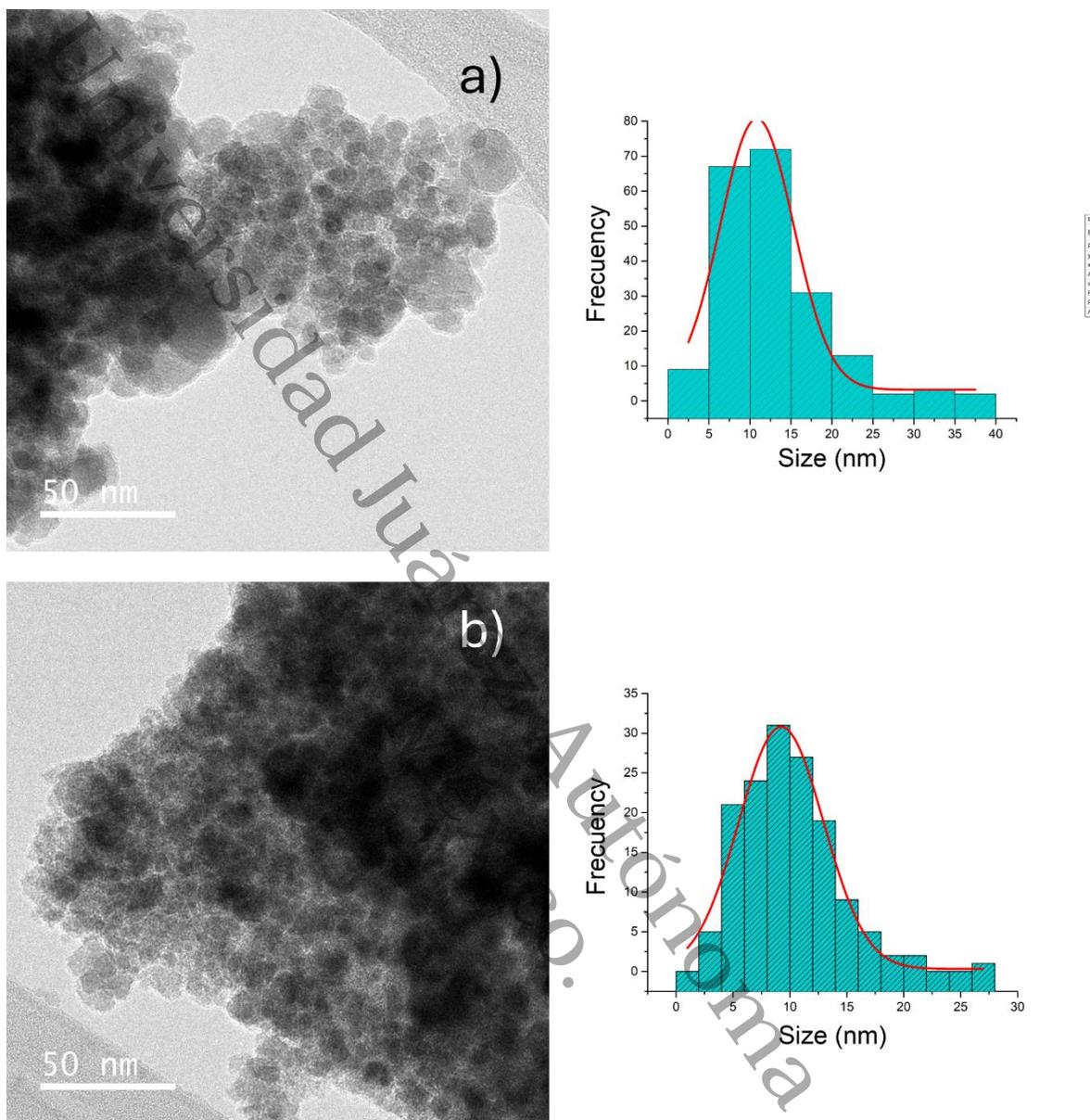


Figura 18. Micrografías TEM de SMNP@SDBS (a) y MMNP@SDBS (b)

6.1.2.4 Magnetización de Corriente Directa (DC)

Los resultados de caracterización de las propiedades magnéticas de los materiales SMNP (Figura 19a) y MMNP (Figura 19b) hacen evidente que no hubo una modificación de las propiedades magnéticas, tanto la magnetización de saturación, como la baja coercividad correspondiente al comportamiento superparamagnético se mantienen después de conducida la modificación superficial de las nanopartículas, por lo tanto, es seguro decir que la metodología seguida para el recubrimiento de los materiales no afecta las propiedades magnéticas de estos. La magnetización de saturación de las SMNP antes del recubrimiento es de 60.83 emu/g y después del recubrimiento es de 57.11 emu/g, para las MMNP antes del recubrimiento es de 47.01 emu/g y después del recubrimiento es de 41.69 emu/g. estas

diferencias pueden ser asociadas al efecto del recubrimiento con la molécula de SDBS que no tiene ningún tipo de respuesta magnética.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

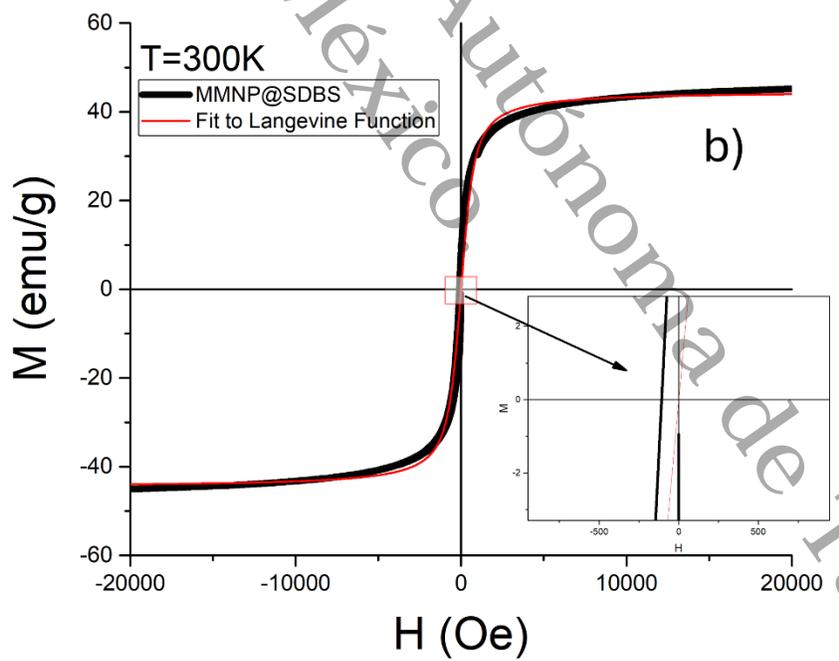
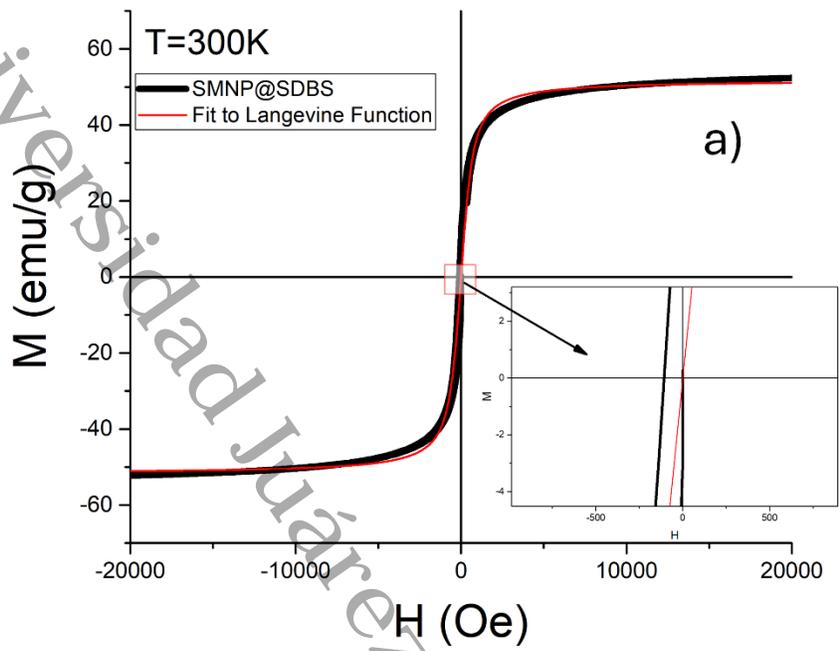


Figura 19. Curvas de Magnetización (M) contra Campo (H) de:
 a) SMNP y b) MMNP funcionalizadas

6.2 Pruebas de Desemulsificación

Se realizaron las pruebas en emulsiones (O/W) de acuerdo con lo estipulado en el apartado de metodología.

Cierta concentración de nanopartículas magnéticas fue agregada en 50 mL de emulsión con un porcentaje de hidrocarburo conocido anteriormente, esta se sometió a agitación mecánica durante 10 minutos para permitir a las nanopartículas dispersarse y migrar a la interfaz de la mezcla. Pasado este tiempo, se colocó debajo un imán de Neodimio para inducir un campo magnético, pasado un minuto era apreciable a simple vista la separación de fases de hidrocarburo y agua, además de tener las nanopartículas precipitadas al fondo atraídas por el campo magnético, tal como se puede ver en la Figura 20.



Figura 20. Ilustración de la metodología para las pruebas de desemulsificación.

La misma metodología fue seguida, variando la concentración de nanopartículas agregadas a la emulsión, tanto con las SMNP como con las MMNP. Estas concentraciones se variaron partiendo de las 200 ppm hasta las 6000 ppm. Los resultados de Eficiencia de Desemulsificación de forma numérica se pueden ver ordenados en la Tabla 3, así mismo en la Figura 21 tenemos estos resultados de forma gráfica. En la Figura 19 se aprecian las muestras de agua recuperadas de cada prueba, lo que ilustra visualmente el aumento de la remoción del hidrocarburo de forma directamente proporcional al aumento de la concentración de las nanopartículas magnéticas agregadas.

Tabla 3. Eficiencia de Desemulsificación de SMNP y MMNP a diferentes concentraciones

Concentración (PPM)	DE % (SMNP)	DE % (MMNP)
200	71.24	71.15
400	72.78	88.73
1000	74.20	91.05
2000	78.88	97.55
2500	98.11	97.59
3000	98.91	97.70
4000	99.11	97.86
6000	99.47	97.90

De acuerdo con los resultados, la eficiencia de los materiales empleados como agentes desestabilizadores de emulsiones crece proporcionalmente con el aumento en la concentración de nanopartículas agregada a la emulsión, tanto para el caso de las SMNP como para las MMNP. En las concentraciones más bajas que se evaluaron, las MMNP muestran una eficiencia mayor, esto podría atribuirse al menor tamaño de partícula de estas. Sin embargo, esta diferencia podría deberse también a la compleja naturaleza de las emulsiones, que hace complicado obtener resultados en exactamente las mismas condiciones.

Entre las 2000 y 2500 ppm, vemos un aumento del 78.9% al 98.1% para las SMNP y del 91.04% al 97.59% para las MMNP, a partir de este punto en la Figura 20 podemos ver que disminuye significativamente la pendiente de Concentración vs DE (%), por lo que podemos decir que alrededor de este punto debe encontrarse la dosificación óptima para el caso de esta emulsión. Sin embargo, dada la compleja naturaleza de las emulsiones de petróleo y agua, siempre son necesarias pruebas para encontrar las concentraciones óptimas para cada caso de partículas. No obstante, es esperable que para el caso de emulsiones conun

porcentaje de hidrocarburo similar la dosificación necesaria se encuentre cercana a la encontrada en este trabajo.

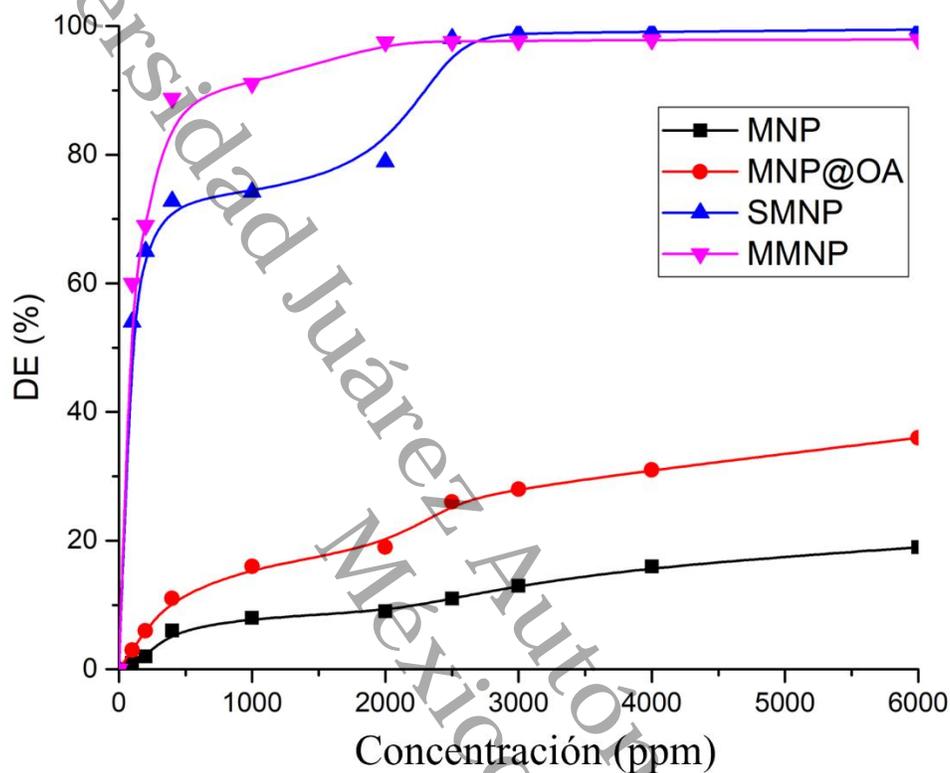


Figura 21. Eficiencia de desemulsificación de SMNP@SDBS (azul) y MMNP@SDBS (magenta), Nanopartículas sin recubrimiento MNP (negro) y recubiertas por ácido oleico de color rojo (46).

En la misma Figura 20, se pueden observar la eficiencia de desemulsificación de nanopartículas magnéticas sin ningún tipo de recubrimiento, pese a la naturaleza hidrófoba de la estructura cristalina de la magnetita, no resulta ser un agente muy eficiente a dosificaciones bajas por si solo. Del trabajo de Liang et al. (2015), se recuperaron los datos de los porcentajes de eficiencia de separación de emulsiones de nanopartículas magnéticas, en el caso del trabajo referenciado, recubiertas por otro agente surfactante, el Ácido Oléico. Como se puede observar en la gráfica, este resulta ser mucho menos eficiente (probablemente relacionado a la relación hidrofílica/lipofílica de la molécula) necesitando de dosificaciones de alrededor de las 100,000 ppm para alcanzar porcentajes de eficiencia del 97 %.



Figura 22. Muestra de agua recuperada de pruebas de desemulsificación a diferentes dosificaciones del material

7 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , siguiendo dos rutas de síntesis diferentes. Las nanopartículas sintetizadas por el método de coprecipitación (SMNP) y con un método de síntesis alternativo partiendo de la arena como precursor (MMNP) mostraron propiedades similares.

Después de ser sintetizadas, ambos tipos de nanopartículas se funcionalizaron, recubriéndolas con Dodecil Bencen Sulfonato de Sodio, y modificando sus propiedades superficiales. Los espectros FT-IR apuntan a que el recubrimiento se realizó en forma de un enlace químico entre la superficie de la nanopartícula y la parte polar de la molécula, obteniendo como resultado nanopartículas magnéticas con superficie hidrófoba.

De acuerdo con los resultados de Difracción de Rayos X, ambos métodos de síntesis dieron como resultado partículas con estructura cristalina de espinela inversa, lo cual es esperable para la fase del óxido de hierro Fe_3O_4 (Magnetita), con la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños de cristal, siendo de 11.6 nm para SMNP y de 10.4 nm para MMNP, tamaños que se conservaron después del proceso de recubrimiento con Dodecil Bencen Sulfonato de Sodio.

Los resultados de microscopía mostraron que las morfologías de las SMNP y MMNP son muy similares, siendo aproximadamente esféricas en ambos casos, sin embargo las MMNP muestran una mayor aglomeración, esto puede estar relacionado con una pequeña diferencia en el tamaño promedio de las nanopartículas, siendo de 12 nm para las SMNP y de 10 nm para las MMNP. Los tamaños de partícula se pueden relacionar con los tamaños de cristal obtenidos de los patrones de difracción de rayos x, apuntando a que se trata de partículas monocristalinas. La evidencia muestra que el recubrimiento no influyó en la morfología ni en los tamaños de partícula, pues estos se conservaron sin cambios después de ser sometidas las nanopartículas al proceso de funcionalización.

Ambos materiales exhibieron comportamiento superparamagnético (ajustándose a la función de Langevine), lo cual es característico de los materiales de magnetita de tamaño nanométrico. La magnetización de saturación de las SMNP (60.83 emu/g) y las MMNP (47.01 emu/g) tienen una diferencia que puede ser atribuida al mayor tamaño en el caso de las SMNP. Después del recubrimiento, la magnetización de saturación se vio disminuida en ambos casos, esto puede ser atribuido al recubrimiento con un material diamagnético.

Los resultados de las pruebas de eficiencia de desemulsificación muestran que ambos materiales tienen eficiencias similares, con una dosificación de 2500 ppm (que este trabajo sugiere es la ideal para resolver emulsiones de alrededor de 5% de contenido de hidrocarburos) alcanzaron eficiencias del 98.11% (SMNP) y del 97.60% (MMNP) respectivamente. Ambos materiales son una alternativa viable para el tratamiento de emulsiones tipo aceite en agua (O/W).

8 Perspectivas

Para ofrecer soluciones eficaces a los problemas relacionados con las emulsiones de petróleo, tanto en la producción industrial como en la gestión adecuada de contaminantes, es fundamental continuar trabajando en la optimización de los materiales tratados en esta tesis. La obtención de un material nanoparticulado con propiedades superficiales anfifílicas permitiría desarrollar una disolución universal para cualquier tipo de emulsión de agua y petróleo, aumentando su atractivo como alternativa en el sector productivo.

Para lograr este objetivo, es esencial seguir experimentando con la modificación de las propiedades superficiales de las nanopartículas magnéticas y profundizar en el estudio de sus propiedades físicas y químicas. Los métodos más extendidos para la modificación de las nanopartículas magnéticas resultan en materiales con superficies hidrofílicas o hidrófobas, que pueden ser utilizados como agentes desestabilizadores de emulsiones, sin embargo, funcionan por lo general mejor en un tipo de emulsión que en otro dependiendo de la proporción de aceite y agua (O/W ó W/O), por lo que queda espacio para innovar en metodologías que resulten en materiales con propiedades anfifílicas, que puedan migrar a cualquier tipo de interfase aceite/agua, tales como las metodologías para obtener nanopartículas tipo Janus, con dos tipos de superficie en la misma partícula. Estas investigaciones permitirán mejorar la eficacia y la aplicabilidad de estos materiales en diversos contextos.

Además, el trabajo realizado en esta tesis ha evaluado la viabilidad de utilizar precursores naturales obtenidos de fuentes minerales como una alternativa para la síntesis de estos materiales. En el futuro, es necesario seguir explorando métodos alternativos que empleen recursos minerales, con el fin de desarrollar metodologías más ecológicas y reducir los costos de producción. Esta investigación no solo se aplicará a la desestabilización de emulsiones, sino que también se extenderá a una amplia gama de materiales y aplicaciones, como catalizadores, materiales piezoeléctricos, superconductores y semiconductores.

Continuar con estas líneas de investigación permitirá no solo mejorar las tecnologías actuales, sino también abrir nuevas posibilidades en diversas áreas de la ciencia y la ingeniería, contribuyendo así al desarrollo sostenible y a la innovación tecnológica.

9 Referencias

1. Zhou J, Sui H, Ma J, Li X, Al-Shiaani NHA, He L. Fast demulsification of oil-water emulsions at room temperature by functionalized magnetic nanoparticles. *Sep Purif Technol*. 2021 Nov 1;274.
2. Lü T, Zhang S, Qi D, Zhang D, Vance GF, Zhao H. Synthesis of pH-sensitive and recyclable magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments. *Appl Surf Sci*. 2017 Feb 28;396:1604–12.
3. Adewunmi AA, Kamal MS, Solling TI. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on synthesis, performance, recyclability, and challenges. Vol. 196, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Elsevier B.V.; 2021.
4. Rolf Daniels. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. Sjögrom Johan, editor. 2001.
5. Schramm LL. Downloaded via 45.188.78.124 on [Internet]. 2022. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
6. Kang W, Xu B, Wang Y, Li Y, Shan X, An F, et al. Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2011 Jul;384(1–3):555–60.
7. Emulsions, Copyright, *Advances in Chemistry Series*, FOREWORD, ABOUT THE EDITOR. In 1992. p. i–v.
8. Bhardwaj A, Hartland S. Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in Crude Oil Emulsions. *Ind Eng Chem Res*. 1994 May 1;33(5):1271–9.
9. Kokal S. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *SPE Production & Facilities*. 2005 Feb 15;20(01):5–13.
10. Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides*. Wiley; 2003.

11. Majewski P, Thierry B. Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2007 Dec 7;32(3–4):203–15.
12. Bødker F, Hansen MF, Koch CB, Lefmann K, Mørup S. Magnetic properties of hematite nanoparticles. *Phys Rev B*. 2000 Mar 1;61(10):6826–38.
13. Issa B, Obaidat IM, Albiss BA, Haik Y. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. *Int J Mol Sci*. 2013 Oct 25;14(11):21266–305.
14. Nininger RC, Schroerer D. Mössbauer studies of the morin transition in bulk and microcrystalline α -Fe₂O₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1978 Jan;39(2):137–44.
15. Kong I, Ahmad SH, Abdullah MH, Yusoff AN, Rusop M, Soga T. The Effect Of Temperature On Magnetic Behavior Of Magnetite Nanoparticles And Its Nanocomposites. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP; 2009. p. 830–4.
16. Teja AS, Koh PY. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009 Mar;55(1–2):22–45.
17. Margulies DT, Parker FT, Rudee ML, Spada FE, Chapman JN, Aitchison PR, et al. Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal α -Fe₂O₃ Films. *Phys Rev Lett*. 1997 Dec 22;79(25):5162–5.
18. Deshpande K, Nersesyan M, Mukasyan A, Varma A. Novel Ferrimagnetic Iron Oxide Nanopowders. *Ind Eng Chem Res*. 2005 Aug 1;44(16):6196–9.

19. Teja AS, Koh PY. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009 Mar;55(1-2):22-45.
20. Bean CP, Livingston JD. Superparamagnetism. *J Appl Phys*. 1959 Apr 1;30(4):S120-9.
21. Rahman O ur, Mohapatra SC, Ahmad S. Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Mater Chem Phys*. 2012 Jan;132(1):196-202.
22. Wan J, Tang G, Qian Y. Room temperature synthesis of single-crystal Fe₃O₄ nanoparticles with superparamagnetic property. *Applied Physics A*. 2006 Nov 30;86(2):261-4.
23. Knobel M, Nunes WC, Socolovsky LM, De Biasi E, Vargas JM, Denardin JC. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *J Nanosci Nanotechnol*. 2008 Jun 1;8(6):2836-57.
24. Tartaj P, Morales M a del P, Veintemillas-Verdaguer S, Gonz lez-Carre o T, Serna CJ. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J Phys D Appl Phys*. 2003 Jul 7;36(13):R182-97.
25. Rye PD. Sweet and Sticky: Carbohydrate-Coated Magnetic Beads. *Nat Biotechnol*. 1996 Feb 1;14(2):155-7.
26. Philipse AP, van Bruggen MPB, Pathmamanoharan C. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir*. 1994 Jan 1;10(1):92-9.
27. Ersoy H, Rybicki FJ. Biochemical safety profiles of gadolinium-based extracellular contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*. 2007 Nov 29;26(5):1190-7.
28. Soo Choi H, Liu W, Misra P, Tanaka E, Zimmer JP, Itty Ipe B, et al. Renal clearance of quantum dots. *Nat Biotechnol*. 2007 Oct 23;25(10):1165-70.

29. Sjögren CE, Johansson C, Nævestad A, Sontum PC, Briley-Sæbø K, Fahlvik AK. Crystal size and properties of superparamagnetic iron oxide (SPIO) particles. *Magn Reson Imaging*. 1997 Jan;15(1):55–67.
30. Chung SH, Hoffmann A, Bader SD, Liu C, Kay B, Makowski L, et al. Biological sensors based on Brownian relaxation of magnetic nanoparticles. *Appl Phys Lett*. 2004 Oct 4;85(14):2971–3.
31. Yavuz CT, Mayo JT, Yu WW, Prakash A, Falkner JC, Yean S, et al. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals. *Science* (1979) [Internet]. 2006 Nov 10;314(5801):964–7. Available from: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1131475>
32. David E, Niculescu VC. Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Occurrence and Mitigation Using Nanomaterials. *Int J Environ Res Public Health*. 2021 Dec 13;18(24):13147.
33. Morel M, Martínez F, Mosquera E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite. *J Magn Magn Mater*. 2013 Oct;343:76–81.
34. Dodson JR, Parker HL, Muñoz García A, Hicken A, Asemave K, Farmer TJ, et al. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. *Green Chemistry*. 2015;17(4):1951–65.
35. Gunanto YE, Izaak MP, Jobilong E, Cahyadi L, Adi WA. High purity Fe₃O₄ from Local Iron Sand Extraction. *J Phys Conf Ser*. 2018 Apr;1011:012005.
36. Darvina Y, Yulfriska N, Rifai H, Dwiridal L, Ramli R. Synthesis of magnetite nanoparticles from iron sand by ball-milling. *J Phys Conf Ser*. 2019 Apr;1185:012017.
37. Heryanto H, Tahir D. The correlations between structural and optical properties of magnetite nanoparticles synthesised from natural iron sand. *Ceram Int*. 2021 Jun;47(12):16820–7.

38. Safitri I, Wibowo YG, Rosarina D, Sudibyo. Synthesis and characterization of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles from iron sand in Batanghari Beach. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2021 Jan 1;1011(1):012020.
39. Nengsih S, Madjid SN, Mursal, Jalil Z. Synthesis and characterization of magnetite particles from Syiah Kuala iron sand prepared by co-precipitation method. J Phys Conf Ser. 2023 Sep 1;2582(1):012005.
40. Sani Gano Z, Akuaden Audu E, Ayoola Osigbesan A, Femi Ade-Ajayi A, Barminas JT. Novel mesoporous iron oxide synthesized from naturally occurring magnetic sand: A potential and promising catalyst for chemical processes. Inorg Chem Commun. 2024 Jan;159:111854.
41. Qayoom M, Shah KA, Pandit AH, Firdous A, Dar GN. Dielectric and electrical studies on iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized by modified solution combustion reaction for microwave applications. J Electroceram. 2020 Aug 12;45(1):7-14.
42. Salomo S, Erwin A, Usman M, Muhammad H, Nita Y, Linda W. Preparation of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles Natural Sand of Rokan River Synthesis with Ball Milling. J Phys Conf Ser. 2020 Oct 1;1655(1):012018.
43. Xu W, Yang T, Liu S, Du L, Chen Q, Li X, et al. Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects. Environ Int. 2022 Jan;158:106980.
44. Adewunmi AA, Kamal MS, Solling TI. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on synthesis, performance, recyclability, and challenges. Vol. 196, Journal of Petroleum Science and Engineering. Elsevier B.V.; 2021.
45. López YC, Ortega GA, Reguera E. Magnetic detergent with potential application for diesel spills removal from seawater. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2019 Jan 20;561:120-7.
46. Liang J, Du N, Song S, Hou W. Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2015 Feb;466:197-202.

47. Majidi S, Zeinali Sehgig F, Farkhani SM, Soleymani Goloujeh M, Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. *Artif Cells Nanomed Biotechnol.* 2016 Feb 17;44(2):722–34.
48. Zhu H, Yang D, Zhu L. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe₃O₄) thin films. *Surf Coat Technol.* 2007 Mar;201(12):5870–4.
49. Shaker S, Zafarian S, Chidurala S, Venkateswara Rao K, Shaker S, Shilpa Chakra C, et al. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Sol-Gel Method for Environmental Applications PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY SOL-GEL METHOD FOR WATER TREATMENT. *Int J Innov Res Sci Eng Technol* [Internet]. 2013;2. Available from: www.ijirset.com
50. Xue Y, Chen H, Yu D, Wang S, Yardeni M, Dai Q, et al. Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional applications. *Chemical Communications.* 2011;47(42):11689.
51. Wai MM, Khe CS, Yau XH, Liu WW, Sockalingam R, Jumbri K, et al. Optimization and characterization of magnetite–reduced graphene oxide nanocomposites for demulsification of crude oil in water emulsion. *RSC Adv.* 2019;9(41):24003–14.
52. Peng J, Liu Q, Xu Z, Masliyah J. Novel Magnetic Demulsifier for Water Removal from Diluted Bitumen Emulsion. *Energy & Fuels.* 2012 May 17;26(5):2705–10.
53. Qu Shengchun. Magnetite Nanoparticles Prepared by Precipitation from Partially Reduced Ferric Chloride Aqueous Solutions [Internet]. 1999. Available from: <http://www.idealibrary.com>
54. Safitri I, Wibowo YG, Rosarina D, Sudibyo. Synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles from iron sand in Batanghari Beach. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* IOP Publishing Ltd; 2021.

55. Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. Chem Rev. 2008 Jun;108(6):2064–110.
56. Wang X, Zhang C, Wang X, Gu H. The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants. Appl Surf Sci. 2007 Jul 15;253(18):7516–21.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O) EMPLEANDO NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS SINTETIZADAS DE FUENTES NATURALES Y POR CO-PRECIPITACIÓN
Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:	Juan Manuel Magaña Piña
ORCID:	0009-0007-8216-3354
Resumen de la Tesis:	<p>Este estudio aborda los desafíos asociados con las emulsiones de petróleo-agua en la industria petrolera, que afectan la eficiencia de la producción de hidrocarburos y presentan riesgos ambientales. El objetivo principal de la investigación es desarrollar métodos más efectivos y sostenibles para el tratamiento de estas emulsiones mediante el uso de nanopartículas magnéticas (MNPs). Se sintetizaron y caracterizaron MNPs obtenidas a partir de fuentes naturales locales ricas en hierro y por medio de coprecipitación. Estas nanopartículas presentan propiedades magnéticas que permiten su fácil separación de las emulsiones utilizando un campo magnético externo. Además, se modificaron las propiedades superficiales de las MNPs para optimizar su interacción con las emulsiones. Los resultados demostraron que las MNPs recubiertas por surfactantes son eficaces en la separación de emulsiones de petróleo-agua, lo que podría mejorar la eficiencia en la producción de hidrocarburos y reducir el impacto ambiental en el futuro. Las conclusiones de esta investigación subrayan la viabilidad de utilizar MNPs como una solución innovadora y sostenible para el tratamiento de emulsiones. Además, el estudio demuestra que el aprovechamiento de recursos naturales puede contribuir a resolver problemas complejos, promoviendo la responsabilidad ambiental y la eficiencia económica.</p>
Palabras Clave de la Tesis:	Emulsiones, Nanopartículas Magnéticas, Desemulsificación, Superparamagnetismo, Óxidos de Hierro

**Referencias
Citadas:**

1. Zhou J, Sui H, Ma J, Li X, Al-Shiaani NHA, He L. Fast demulsification of oil-water emulsions at room temperature by functionalized magnetic nanoparticles. *Sep Purif Technol.* 2021 Nov 1;274.
2. Lü T, Zhang S, Qi D, Zhang D, Vance GF, Zhao H. Synthesis of pH-sensitive and recyclable magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments. *Appl Surf Sci.* 2017 Feb 28;396:1604–12.
3. Adewunmi AA, Kamal MS, Solling TI. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on synthesis, performance, recyclability, and challenges. Vol. 196, *Journal of Petroleum Science and Engineering.* Elsevier B.V.; 2021.
4. Rolf Daniels. *Encyclopedic handbook of emulsion technology.* Sjögrom Johan, editor. 2001.
5. Schramm LL. Downloaded via 45.188.78.124 on [Internet]. 2022. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
6. Kang W, Xu B, Wang Y, Li Y, Shan X, An F, et al. Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2011 Jul;384(1–3):555–60.
7. Emulsions, Copyright, *Advances in Chemistry Series,* FOREWORD, ABOUT THE EDITOR. In 1992. p. i–v.
8. Bhardwaj A, Hartland S. Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in Crude Oil Emulsions. *Ind Eng Chem Res.* 1994 May 1;33(5):1271–9.
9. Kokal S. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *SPE Production & Facilities.* 2005 Feb 15;20(01):5–13.
10. Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides.* Wiley; 2003.
11. Majewski P, Thierry B. Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 2007 Dec 7;32(3–4):203–15.

<p style="text-align: center; font-size: 2em; opacity: 0.2; transform: rotate(-45deg);"> Universidad Juárez del Estado de Durango Facultad de Ingeniería y Tecnología Instituto de Investigación en Nanotecnología </p>	<p>12. Bødker F, Hansen MF, Koch CB, Lefmann K, Mørup S. Magnetic properties of hematite nanoparticles. Phys Rev B. 2000 Mar 1;61(10):6826–38.</p>
	<p>13. Issa B, Obaidat IM, Albiss BA, Haik Y. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. Int J Mol Sci. 2013 Oct 25;14(11):21266–305.</p>
	<p>14. Nininger RC, Schroerer D. Mössbauer studies of the morin transition in bulk and microcrystalline α-Fe₂O₃. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1978 Jan;39(2):137–44.</p>
	<p>15. Kong I, Ahmad SH, Abdullah MH, Yusoff AN, Rusop M, Soga T. The Effect Of Temperature On Magnetic Behavior Of Magnetite Nanoparticles And Its Nanocomposites. In: AIP Conference Proceedings. AIP; 2009. p. 830–4.</p>
	<p>16. Teja AS, Koh PY. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2009 Mar;55(1–2):22–45.</p>
	<p>17. Margulies DT, Parker FT, Rudee ML, Spada FE, Chapman JN, Aitchison PR, et al. Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe_3O_4 Films. Phys Rev Lett. 1997 Dec 22;79(25):5162–5.</p>
	<p>18. Deshpande K, Nersesyan M, Mukasyan A, Varma A. Novel Ferrimagnetic Iron Oxide Nanopowders. Ind Eng Chem Res. 2005 Aug 1;44(16):6196–9.</p>
	<p>19. Teja AS, Koh PY. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2009 Mar;55(1–2):22–45.</p>
	<p>20. Bean CP, Livingston JD. Superparamagnetism. J Appl Phys. 1959 Apr 1;30(4):S120–9.</p>

	<p>21. Rahman O ur, Mohapatra SC, Ahmad S. Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. Mater Chem Phys. 2012 Jan;132(1):196–202.</p> <p>22. Wan J, Tang G, Qian Y. Room temperature synthesis of single-crystal Fe₃O₄ nanoparticles with superparamagnetic property. Applied Physics A. 2006 Nov 30;86(2):261–4.</p> <p>23. Knobel M, Nunes WC, Socolovsky LM, De Biasi E, Vargas JM, Denardin JC. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. J Nanosci Nanotechnol. 2008 Jun 1;8(6):2836–57.</p> <p>24. Tartaj P, Morales M a del P, Veintemillas-Verdaguer S, González-Carre o T, Serna CJ. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. J Phys D Appl Phys. 2003 Jul 7;36(13):R182–97.</p> <p>25. Rye PD. Sweet and Sticky: Carbohydrate-Coated Magnetic Beads. Nat Biotechnol. 1996 Feb 1;14(2):155–7.</p> <p>26. Philipse AP, van Bruggen MPB, Pathmamanoharan C. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. Langmuir. 1994 Jan 1;10(1):92–9.</p> <p>27. Ersoy H, Rybicki FJ. Biochemical safety profiles of gadolinium-based extracellular contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis. Journal of Magnetic Resonance Imaging. 2007 Nov 29;26(5):1190–7.</p> <p>28. Soo Choi H, Liu W, Misra P, Tanaka E, Zimmer JP, Itty Ipe B, et al. Renal clearance of quantum dots. Nat Biotechnol. 2007 Oct 23;25(10):1165–70.</p> <p>29. Sjögren CE, Johansson C, Nævestad A, Sontum PC, Briley-Sæbø K, Fahlvik AK. Crystal size and properties of superparamagnetic iron oxide (SPIO) particles. Magn Reson Imaging. 1997 Jan;15(1):55–67.</p> <p>30. Chung SH, Hoffmann A, Bader SD, Liu C, Kay B, Makowski L, et al. Biological sensors based on Brownian relaxation of magnetic nanoparticles. Appl Phys Lett. 2004 Oct 4;85(14):2971–3.</p>
--	--

<p style="text-align: center; font-size: 2em; opacity: 0.2; transform: rotate(-45deg);"> Universidad Juárez Autónoma de Tabasco </p>	<p>31. Yavuz CT, Mayo JT, Yu WW, Prakash A, Falkner JC, Yean S, et al. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals. <i>Science</i> (1979) [Internet]. 2006 Nov 10;314(5801):964–7. Available from: https://www.science.org/doi/10.1126/science.1131475</p>
	<p>32. David E, Niculescu VC. Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Occurrence and Mitigation Using Nanomaterials. <i>Int J Environ Res Public Health</i>. 2021 Dec 13;18(24):13147.</p>
	<p>33. Morel M, Martínez F, Mosquera E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite. <i>J Magn Magn Mater</i>. 2013 Oct;343:76–81.</p>
	<p>34. Dodson JR, Parker HL, Muñoz García A, Hicken A, Asemave K, Farmer TJ, et al. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. <i>Green Chemistry</i>. 2015;17(4):1951–65.</p>
	<p>35. Gunanto YE, Izaak MP, Jobilong E, Cahyadi L, Adi WA. High purity Fe₃O₄ from Local Iron Sand Extraction. <i>J Phys Conf Ser</i>. 2018 Apr;1011:012005.</p>
	<p>36. Darvina Y, Yulfriska N, Rifai H, Dwiridal L, Ramli R. Synthesis of magnetite nanoparticles from iron sand by ball-milling. <i>J Phys Conf Ser</i>. 2019 Apr;1185:012017.</p>
	<p>37. Heryanto H, Tahir D. The correlations between structural and optical properties of magnetite nanoparticles synthesised from natural iron sand. <i>Ceram Int</i>. 2021 Jun;47(12):16820–7.</p>
	<p>38. Safitri I, Wibowo YG, Rosarina D, Sudibyo. Synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles from iron sand in Batanghari Beach. <i>IOP Conf Ser Mater Sci Eng</i>. 2021 Jan 1;1011(1):012020.</p>
	<p>39. Nengsih S, Madjid SN, Mursal, Jalil Z. Synthesis and characterization of magnetite particles from Syiah Kuala iron sand prepared by co-precipitation method. <i>J Phys Conf Ser</i>. 2023 Sep 1;2582(1):012005.</p>
	<p>40. Sani Gano Z, Akuaden Audu E, Ayoola Osigbesan A, Femi Ade-Ajayi A, Barminas JT. Novel mesoporous iron</p>

	<p>oxide synthesized from naturally occurring magnetic sand: A potential and promising catalyst for chemical processes. <i>Inorg Chem Commun.</i> 2024 Jan;159:111854.</p> <p>41. Qayoom M, Shah KA, Pandit AH, Firdous A, Dar GN. Dielectric and electrical studies on iron oxide (α-Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by modified solution combustion reaction for microwave applications. <i>J Electroceram.</i> 2020 Aug 12;45(1):7–14.</p> <p>42. Salomo S, Erwin A, Usman M, Muhammad H, Nita Y, Linda W. Preparation of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles Natural Sand of Rokan River Synthesis with Ball Milling. <i>J Phys Conf Ser.</i> 2020 Oct 1;1655(1):012018.</p> <p>43. Xu W, Yang T, Liu S, Du L, Chen Q, Li X, et al. Insights into the Synthesis, types and application of iron Nanoparticles: The overlooked significance of environmental effects. <i>Environ Int.</i> 2022 Jan;158:106980.</p> <p>44. Adewunmi AA, Kamal MS, Solling TI. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on synthesis, performance, recyclability, and challenges. Vol. 196, <i>Journal of Petroleum Science and Engineering</i>. Elsevier B.V.; 2021.</p> <p>45. López YC, Ortega GA, Reguera E. Magnetic detergent with potential application for diesel spills removal from seawater. <i>Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.</i> 2019 Jan 20;561:120–7.</p> <p>46. Liang J, Du N, Song S, Hou W. Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles. <i>Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.</i> 2015 Feb;466:197–202.</p> <p>47. Majidi S, Zeinali Sehrig F, Farkhani SM, Soleymani Goloujeh M, Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. <i>Artif Cells Nanomed Biotechnol.</i> 2016 Feb 17;44(2):722–34.</p> <p>48. Zhu H, Yang D, Zhu L. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe₃O₄) thin films. <i>Surf Coat Technol.</i> 2007 Mar;201(12):5870–4.</p>
--	--

	<p>49. Shaker S, Zafarian S, Chidurala S, Venkateswara Rao K, Shaker S, Shilpa Chakra C, et al. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Sol-Gel Method for Environmental Applications PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY SOL-GEL METHOD FOR WATER TREATMENT. Int J Innov Res Sci Eng Technol [Internet]. 2013;2. Available from: www.ijirset.com</p> <p>50. Xue Y, Chen H, Yu D, Wang S, Yardeni M, Dai Q, et al. Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional applications. Chemical Communications. 2011;47(42):11689.</p> <p>51. Wai MM, Khe CS, Yau XH, Liu WW, Sokkalingam R, Jumbri K, et al. Optimization and characterization of magnetite–reduced graphene oxide nanocomposites for demulsification of crude oil in water emulsion. RSC Adv. 2019;9(41):24003–14.</p> <p>52. Peng J, Liu Q, Xu Z, Masliyah J. Novel Magnetic Demulsifier for Water Removal from Diluted Bitumen Emulsion. Energy & Fuels. 2012 May 17;26(5):2705–10.</p> <p>53. Qu Shengchun. Magnetite Nanoparticles Prepared by Precipitation from Partially Reduced Ferric Chloride Aqueous Solutions [Internet]. 1999. Available from: http://www.idealibrary.com</p> <p>54. Safitri I, Wibowo YG, Rosarina D, Sudibyo. Synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles from iron sand in Batanghari Beach. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing Ltd; 2021.</p> <p>55. Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. Chem Rev. 2008 Jun;108(6):2064–110.</p> <p>56. Wang X, Zhang C, Wang X, Gu H. The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants. Appl Surf Sci. 2007 Jul 15;253(18):7516–21.</p>
--	--