



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Fenómenos superficiales e interacciones de óxidos de hierro/nanotubos de
haloisita/tensoactivo/petróleo**

REPORTE DE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

EFRÉN PÉREZ PÉREZ

Tutora:

DRA. YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN, UNAM

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, MARZO DE 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT IN229119 y al proyecto de la FESC UNAM PIAPI 2056.

Al Conacyt por otorgarme una beca (CVU 919284) que, indudablemente fue trascendente.

El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de Nanomateriales y Catálisis (L-11) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez.

A la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez, por su incansable apoyo a este trabajo.

A la Secretaria Técnica del Posgrado en la FES Cuautitlán de posgrado (Ciencias Químicas y MADEMS), Dra. Miriam Aidé Castillo Rodríguez por su constante apoyo.

A mis profesores de la maestría, de los cuales aprendí algo más que conceptos importantes.

A los distinguidos miembros de mi jurado, que me orientaron sobre todo en las correcciones a mi trabajo:

Dr Vladimir A. Bassiouk Evodkimenko

Dr. Simón López Ramírez

Dr Jesus Gracia Fadrique

Dr. Julio César Morales Mejía

Dr. José Juan Escobar Chávez

A mi familia nuclear, por apoyarme, sobre todo anímicamente: mi hijo Efrén Rafael, siempre construyendo; mi hija Anahí por su dedicación y buen sentido y a mi esposa Rosa del Carmen Cabrera por su paciencia, sobre todo.

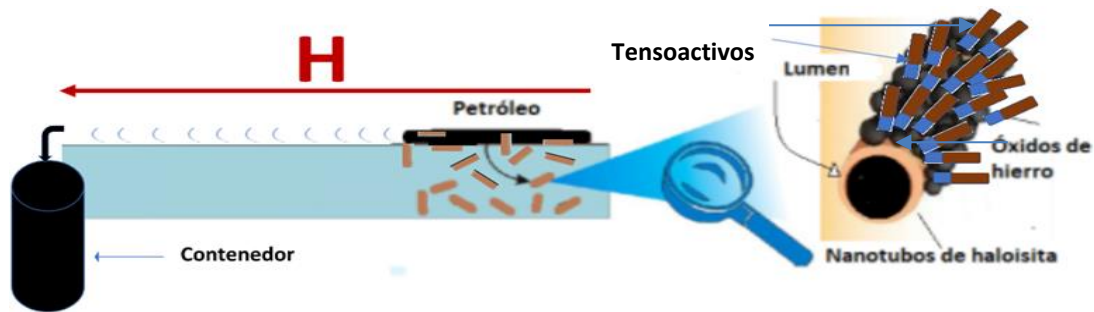
A mi familia consanguínea formada por: Mi padre un maestro de vida, del cual aprendí a vivir y a cuya memoria dedico este trabajo; mi madre, incansable trabajadora que da todo por sus hijo(a)s; cada uno de mis hermanos, en los que siempre encuentro apoyo y ánimos para seguir; cada uno de mis sobrinos que con su heterogeneidad me enriquecen la existencia.

Contenido

Resumen gráfico	5
1. Antecedentes	5
1.1. El petróleo, importancia. Composición y propiedades	5
1.2. Nanotubos de haloisita	6
1.3. Magnetita. Propiedades y síntesis	7
1.4. Ángulos de contacto. Mojabilidad	8
1.5. Emulsiones, emulsiones de Pickering y tensoactivos	8
1.6. Ferrofluidos	10
1.7. Recuperación de petróleo derramado en el mar	10
1.7.1. Recuperación con materiales magnéticos con y sin tensoactivos	10
1.7.2. Recuperación con ferrofluidos	11
2. Justificación del trabajo	11
3. Hipótesis	12
4. Objetivos	12
4.1. Objetivo General	12
4.2. Objetivos particulares	12
5. Experimental	13
5.1. Reactivos y materiales	13
5.2. Síntesis de nanopartículas magnéticas	13
5.3. Síntesis de nanopartículas magnéticas-tensoactivo	14
5.4. Preparación de ferrofluidos	14
5.5. Caracterización de las nanopartículas magnéticas	14
5.6. Evaluación de las propiedades de superficie	15
5.7. Recuperación de petróleo derramado en agua de mar utilizando NTH-M-T	16
5.8. Recuperación de petróleo derramado en agua de mar utilizando un ferrofluido a base de NTH-M-T	16

6. Resultados y discusión	16
6.1. Síntesis de nanopartículas NTH-M y NTH-M-T	16
6.2. Preparación de ferrofluidos	17
6.3. Caracterización de nanopartículas NTH-M	17
6.4. Evaluación de los ángulos de contacto	19
6.4.1. Ángulo de contacto nanomaterial magnético-petróleo-aire	19
6.4.2. Ángulo de contacto nanomaterial magnético-diesel-agua de mar	21
6.5. Recuperación de petróleo	21
6.5.1. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en polvo	21
6.5.2. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en un ferrofluido.	22
6.5.2.1. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en ferrofluido con agua	22
6.5.2.2. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en ferrofluido con diesel	22
Conclusiones	24
Referencias	25

Resumen gráfico



1. Antecedentes

1.1. El petróleo, importancia, composición y propiedades

Desde fines del siglo XIX, el petróleo ha sido la energía primaria más importante del mundo y las actividades económicas en él se sustentan primero como fuente energética, y después para la fabricación de petroquímicos y diversos productos especializados (lubricantes, asfaltos, entre otros), habiendo sido y siendo una catapulta del desarrollo de nuevas tecnologías y de crecimiento económico para los países productores y tecnólogos en su extracción, procesamiento, refinación y petroquímicos. Sin embargo, su existencia en los yacimientos, su extracción, transporte y manejo conllevan el riesgo de que se fugue al ambiente y que éste se contamine.

Casi 9 millones de barriles de petróleo se liberan anualmente al ambiente, incluyendo filtraciones naturales, y accidentes en la producción, el transporte y el manejo industrial (*Australian Institute of Petroleum*, 1996). Desde principios del siglo pasado se han reportado desastres en todo el mundo, entre ellos Kuwait en 1991 y el de la plataforma *Deepwater Horizon* en el Golfo de México en 2010 con más de 100 millones de galones derramados (Cohen, 2013).

La contaminación por petróleo es un factor de riesgo importante para el ambiente marino y el ecológico en general, incluyendo a los seres humanos (directa o indirectamente a través de la cadena alimenticia). Se han utilizado la recuperación de petróleo de la superficie del agua con desnatadores y sorbentes, la quema *in situ* y la aplicación de agentes dispersantes para ayudar a la degradación natural o propiciarla (Othumpangat & Castranova, 2014), o bien varios procedimientos complementados y combinados (Zhang *et al*, 2015).

El petróleo, es una mezcla compleja de una enorme cantidad de componentes en la que coexisten sólidos, líquidos y gases. Los principales tipos de compuestos que lo forman son hidrocarburos (HC) y heterocompuestos los cuales,

en adición al carbono e hidrógeno, también contienen uno o más heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, hierro y níquel, principalmente (Gary, 2001). Los componentes que el petróleo contiene son principalmente alcanos, unos pocos alquenos y aromáticos simples o complejos con y sin heteroátomos tales como los asfaltenos, componentes dispersos que le dan inestabilidad a la suspensión, que a veces tienden a depositarse y las resinas, de menor peso molecular, más compatibles con los otros HC, aportando estabilidad al sistema. La caracterización de un crudo recibe el nombre de *assay* o ensayo, e incluye la determinación de una combinación de datos físicos y químicos que permiten conocer las propiedades del mismo. (Harry *et al*, 2010, Gary, 2001). Los crudos pueden ser de base parafínica: mayor que 75 % de HC saturados, de base nafténica: menor que 45 % de HC saturados y de base intermedia o mixta: con contenido entre 35 y 75 % de HC saturados. Los petróleos y fracciones pesadas suelen caracterizarse con el método SARA, que indica el contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (Algelt, 1994, Speight, 1998). Además, se pueden clasificar en extrapesados (menos de 10 °API¹), pesados (entre 10 y 22 °API), medianos (entre 22.3 y 31.1 °API) y ligeros (mayor que 31.1 °API) (Martínez, 1987). Los crudos mexicanos son intermedios y hay ligeros, medianos y pesados, siendo los principales crudos mexicanos el Olmeca (39.2 °API, 13.4 % peso de parafinas y viscosidad a 20°C de 4.3 cP), el Istmo (33.7 °API, 8.1 % peso de parafinas y viscosidad a 20°C de 8.4 cP), el Maya (21.9 °C, 3.6 % peso de parafinas y viscosidad a 20°C de 273.4 cP), y el Ku-H (12.2 °API, y viscosidad a 20°C de 37411 cP).

1.2. Nanotubos de haloisita

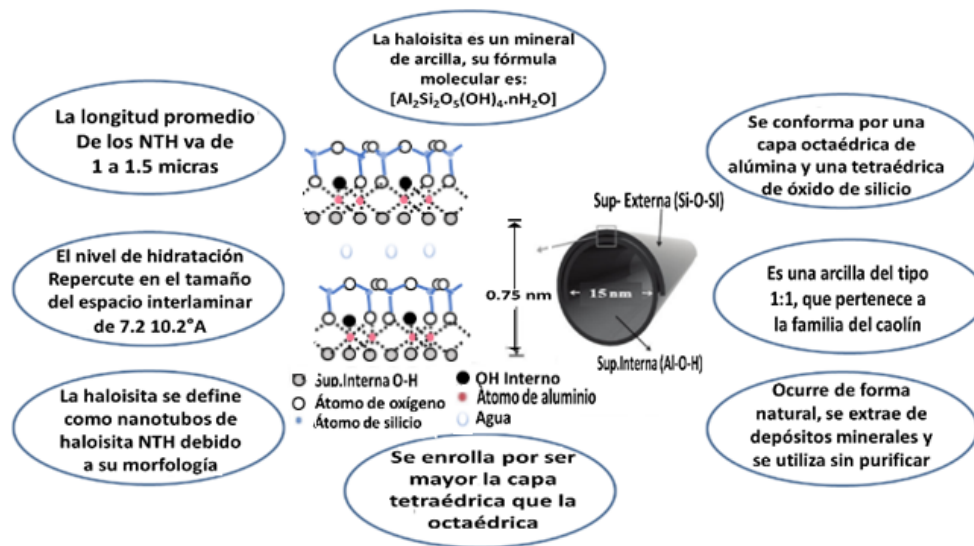


Figura 1. Nanotubos de haloisita.

¹ La densidad del petróleo y sus derivados se expresa como gravedad API, la cual se define como $^{\circ}API = 141.5/Sg - 131.5$, donde Sg = peso específico relativo, respecto al agua (Gary, 2001).

Los nanotubos de haloisita (NTH) son aluminosilicatos del grupo del caolín que ocurren de forma natural con diversas formas. La tubular hueca, presenta longitudes de los tubos entre 1-15 μm , un diámetro interior de 10-30 nm y uno exterior de 50-70 nm, que dependen de las condiciones de su formación. En la superficie externa predominan los grupos siloxano (Si-O-Si), con algunos grupos silanol (Si-OH) y pocos aluminol (Al-OH), expuestos en los bordes del tubo, mientras que en la superficie interna se encuentran grupos aluminol (Figura 1). Los NTH se han utilizado como adsorbentes o como nanoreactores (Shchukin *et al*, 2005) y para capturar aceites (Cavallaro *et al*, 2014). Los NHT son un material económicamente viable, porque se extraen de depósitos minerales, utilizándose de manera directa, sin tratamientos posteriores.

1.3. Magnetita. Propiedades y síntesis

El óxido de hierro (II, III) o Fe_3O_4 , denominado magnetita, tiene la fórmula estructural $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_B \text{O}^{2-}_4$ donde A y B son dos subredes que forman una estructura de espinela inversa (Figura 2). Esta estructura tiene sitios con geometría tetraédrica y octaédrica en relación con los átomos de oxígeno, formando dos subredes cúbicas con contribuciones de momento magnético desiguales y antiparalelas, por lo cual es ferrimagnético a temperaturas inferiores a 859 K (Zuluaga, 2011). En forma de nanopartículas se vuelve superparamagnético es decir, adquieren una mayor magnetización cuando se aplica un campo magnético y es inexistente cuando el campo se retira (Hou *et al*, 2003).

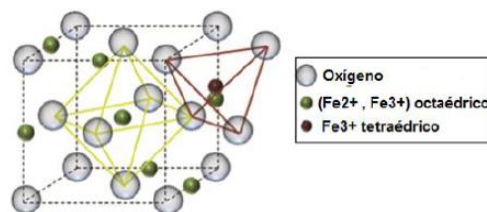
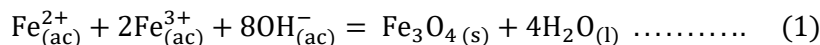


Figura 2. Red cristalina de la magnetita (adaptada de Duguet, 2012).

La magnetita, obtenida típicamente por coprecipitación, tiene una densidad de 5.24 g/cm^3 , susceptibilidad magnética de 0.093 emu/g. Oe , a temperatura ambiente (300 K), y un ciclo de histéresis magnética típico de los materiales superparamagnéticos (Nkurikiyimfura *et al*, 2020). La síntesis de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 puede efectuarse por diversos métodos como coprecipitación, hidrolización, microemulsión, entre otros, siendo el primero el más sencillo y confiable. Esta síntesis se muestra en el Esquema 1 (Nkurikiyimfura *et al*, 2020) y se describe en la parte experimental.



Esquema 1. Reacción de síntesis del óxido férrico ferroso.

1.4. Ángulos de contacto. Mojabilidad

La mojabilidad de los sólidos por un líquido se representa por el ángulo de contacto, y define qué tan liofóbica/liofílica es una superficie, es hidrofílica/oleofílica cuando el líquido (agua/aceite) forma un ángulo de contacto menor que 90° ; es hidrofóbica/oleofóbica cuando el líquido (agua/aceite) forma un ángulo mayor que 90° (Shaw, 1966). En la Figura 3 se presentan de forma esquemática los ángulos de contacto, en donde la gota es petróleo o diesel y la superficie sólida está formada por nanopartículas magnéticas.

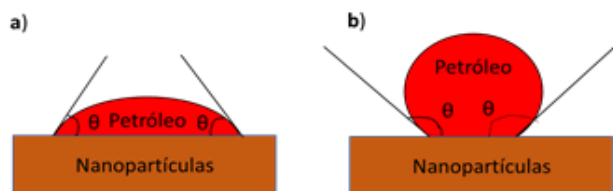


Figura 3. Definición esquemática de ángulo de contacto y mojado: a) mojado (ángulo de contacto inferior a 90°), b) no mojado (ángulo de contacto mayor a 90°). Figura adaptada de Yekshaveh, 2020.

1.5. Emulsiones, emulsiones de Pickering y tensoactivos

Una emulsión es la dispersión de un líquido inmisible (fase dispersa), en el seno de otro (fase continua), constituyendo un sistema inestable el cual se estabiliza por la presencia de un emulsionante. Las emulsiones, pueden ser de los tipos de aceite (se designa para cualquier líquido inmisible con agua) en agua (O/W), de agua en aceite (W/O), o bien emulsión múltiple del tipo W/O/W o bien O/W/O. Pueden tener las gotas de líquido disperso hasta $1000\ \mu\text{m}$ y también las llamadas microemulsiones, las cuales pueden definirse como dispersiones termodinámicamente estables, estando el tamaño de las gotas comprendido entre 10 y 100 nm.

Los tensoactivos están formados por moléculas anfífilas, es decir con afinidad polar-apolar, mismas que son inestables en medios polares y en medios apolares, pero que adquieren estabilidad en una mezcla de ambos tipos de medios, justamente en la interfase, con la parte polar del lado del medio afín y la apolar en la fase orgánica. La mayoría de las aplicaciones de los tensoactivos depende de: 1) Su capacidad de adsorberse a las interfases y 2) Su tendencia a asociarse para formar micelas. La energía libre de una molécula de tensoactivo es mucho menor en la interfase que ubicada en el seno de cualquier fase. Por su naturaleza química los tensoactivos pueden ser: aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriones y poliméricos. Los tensoactivos se pueden clasificar también por el valor de HLB que refleja su preferencia por el agua o el aceite (Aveyard *et al*, 2003). Griffin propuso una escala arbitraria de 0 a 20, donde el valor 0 corresponde a una molécula completamente oleofílica y 20 corresponde a una molécula completamente hidrofílica. Un tensoactivo con HLB menor de 10 es liposoluble y uno con HLB mayor de 10 es hidrosoluble. El valor de HLB (balance hidrofílico lipofílico) se usa para predecir las

propiedades tensoactivas y los posibles usos de los tensoactivos (Rosen, 2004). En la Tabla 1 se presentan algunos valores de HLB que clasifican a los tensoactivos por sus propiedades y usos más frecuentes.

Tabla 1. HLB y propiedades tensoactivas (Rosen, 2004).

HLB	Propiedades y usos
1-3	Antiespumantes
3-8	Emulsionantes w/o
7-9	Humectantes
8-16	Emulsionantes o/w
13-16	Detergentes
16-	Solubilizantes

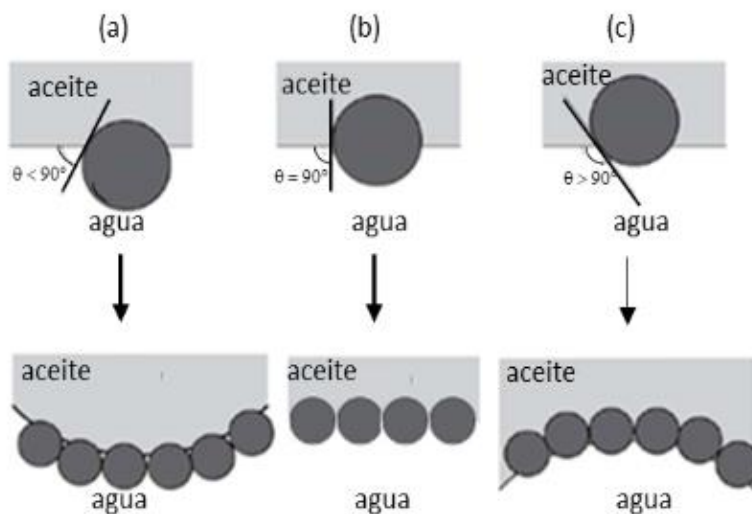


Figura 4. (Arriba) Posición de una pequeña partícula esférica en la interfase plana aceite/agua para un ángulo de contacto medido a través de la fase acuosa, a) menor de 90° , b) igual a 90° y c) mayor de 90° . (Abajo) Curvatura de la interfase por la presencia de partículas adsorbidas. Para $\theta < 90^\circ$, pueden formarse emulsiones o/w (izquierda); para $\theta > 90^\circ$, pueden formarse emulsiones w/o (derecha) (Tolosa 2016, adaptada de Aveyard *et al*, 2003).

Las emulsiones llamadas de Pickering se estabilizan por sólidos finamente divididos, los cuales se ubican en la interfase líquido-líquido de las gotas dispersas en una fase continua. Estas emulsiones se estabilizan por la mojabilidad parcial de las partículas por las fases líquidas inmiscibles y requieren que las partículas sean muy pequeñas en tamaño, del orden de nanómetros. En estas emulsiones el contenido de partículas sólidas suele ser menor del 5 % en peso. La mojabilidad sirve para saber la preferencia de las partículas del sistema por las fases

líquidas polar o apolar. La fase que moje más a las partículas se convertirá en la fase externa de una emulsión, como se muestra en la Figura 4.

Cuando las partículas son preferentemente hidrofílicas o bien oleofílicas, es posible equilibrar esa preferencia y obtener un ángulo de contacto de ambos fluidos cercano a 90°. Los tensoactivos, se han utilizado en partículas para modificar su mojabilidad y formar más eficientes emulsiones de Pickering. Otra forma de modificar la mojabilidad y mejorar las partículas para estas emulsiones es diseñarlas como partículas Janus (Tolosa, 2016).

1.6. Ferrofluidos

Un ferrofluido (FF) es una mezcla de nanopartículas ferri- o ferromagnéticas, suspendidas coloidalmente en un líquido portador que es usualmente agua, alcohol o bien un disolvente orgánico. La suspensión estable se obtiene cuando hay la presencia de un recubrimiento o un tensoactivo, lo cual previene la aglomeración que puede darse por fuerzas de Van der Waals. De este modo los FF tienen propiedades magnéticas y de un fluido (García-Cerda *et al*, 2003; Barbeito, 2009; Ryoo, 2012). Las aplicaciones han sido muy variadas, para reducir la fricción en ejes, cojinetes y rodamientos, para eliminar el calor en bobinas de los altavoces, en ingeniería médica, en robótica, para el contraste de imágenes en máquinas de resonancia magnética (Popp, 2012) y para la recuperación de petróleo derramado en cuerpos de agua (Hardesty, 2012).

1.7. Recuperación de petróleo derramado en el mar

1.7.1. Recuperación con materiales magnéticos con y sin tensoactivos

Para la recuperación de petróleo derramado en el mar o en cuerpos de agua, se han reportado diversos materiales magnéticos tales como Fe_2O_3 en polvo o granular combinada con agentes humectantes (GB Patente nº 1224954, 1971), Fe_3O_4 , ferritas y metales magnéticos con tensoactivos (GB Patente nº 1361004, 1971), partículas magnéticas revestidas con agentes dispersantes (GB Patente nº 1439031, 1976), espumas magnéticas (US Patente nº 5423991, 1995), copolímeros magnéticos y porosos (GR Patente nº GR1002782, 1997), materiales magnéticos con sorbentes naturales (WO Patente nº WO1998055197, 1998), nanopartículas de magnetita-ácido esteárico (JP Patente nº JP3038199, 2000), compósitos magnéticos inorgánicos porosos (WO Patente nº 2002006419, 2002, EP Patente nº 1303572, 2003 y US Patente nº 20040108276, 2004), compuestos orgánicos oleofílicos unidos a la superficie de polvo de hierro (US Patente nº 20050139550, 2005), partículas de hierro con tensoactivos (no. US20050139550, 2005) y magnetitas revestidas con tensoactivos oleófilos (Patente nº US20150041399, 2015).

También, se han reportado algunos materiales de carbono para la recuperación de petróleo, tales como carbonos funcionalizados y no funcionalizados recubiertos con partículas magnéticas (WO Patente nº 2008055371, 2008, EP Patente nº 2086687, 2009), grafito exfoliado magnético (Wang, Sun, Zhang, Fan, & Ma, 2010), nanocompuestos de Fe/carbono (Chu & Pan, 2012), carbono-Fe₃O₄ (Banerjee et al, 2012), nanotubos de carbono magnéticos (Gui et al, 2013), nanocompósitos magnéticos de metal-carbono (US Patente nº US2014102988, 2014) y nanopartículas magnéticas-carbón activado (IN Patente nº PCT/IN2014/000636, 2014). Otro desarrollo interesante es el de la síntesis de diferentes matrices híbridas orgánico-inorgánicas con propiedades magnéticas, obtenidas en forma de polvos y membranas utilizando residuos de biomasa y ferritas de cobalto, la cual resulta muy eficiente cuando se utilizan materiales híbridos por su alta capacidad de adsorción de hasta 45 veces su peso en la eliminación de crudos pesados de la superficie de agua (Da Costa, *et al*, 2019).

1.7.2. Recuperación con ferrofluidos

Los FF se han utilizado para limpiar derrames de petróleo, utilizando una sustancia repelente al agua basada en nanopartículas ferrosas que se mezclan con el crudo, el petróleo se adhiere a estas partículas ferromagnéticas y se separa del agua mediante el uso de imanes (Hardesty, 2012). Se han utilizado *nanorods* de óxidos de hierro, adicionados con citrato de sodio/ácido cítrico para formar un FF, con la intención de que se ubiquen en la interfase aceite-agua y al activar un campo magnético, puedan ser monitoreadas o incluso generar movimiento de la interfase en la dirección del campo (Ryoo, *et al*, 2012).

2. Justificación del trabajo

Los materiales enumerados en los apartados 1.7.1 y 1.7.2, aunque dan buenos resultados para la recuperación de petróleo o de aceites derramados en agua, tienen la desventaja de que su síntesis es compleja y costosa. Es importante mencionar que se han reportado métodos para la magnetización de aluminosilicatos tales como zeolitas naturales, alúmina y alofano (EP Patente nº EP2520362, 2012). Recientemente, nuestro grupo de investigación presentó una solicitud de patente de la síntesis *in situ* de compósitos de óxidos de hierro sobre NTH (Fe₃O₄ – NTH) y la evaluación cualitativa como método para la limpieza de cuerpos de agua contaminados con petróleo crudo o aceites derramados en los mismos, aprovechando la menor la densidad respecto a la magnetita pura (MX Patente nº 015329, 2017). En este trabajo se pretende mejorar las propiedades de los compósitos Fe₃O₄ – NTH, adsorbiendo en ellos tensoactivos con la finalidad de mejorar la recuperación de petróleo.

3. Hipótesis

Al adsorber las nanopartículas de NTH-Magnetita un agente tensoactivo, esto permitirá una mayor mojabilidad del petróleo sobre la superficie del adsorbente, un mejor anclaje en la interfase petróleo-agua y más eficientes desplazamiento y recuperación de petróleo, en los derrames de petróleo en agua de mar.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Sintetizar óxidos de hierro/nanotubos de haloisita/tensoactivo mediante el método de coprecipitación y evaluar los fenómenos superficiales e interacciones con el petróleo para su aplicación en la recuperación de petróleo derramado en mar.

4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar *in situ*:
 - Magnetita por el método de coprecipitación sobre nanotubos de haloisita para formar un nanocompuesto (NTH-M).
 - Nanocompuestos adicionados con tensoactivo (NTH-M-T). Se utilizan los tensoactivos: Citrato de sodio (C), cocobetaina (B), tween 20 (T20) y dodecibenceno sulfonato de sodio (D), de acuerdo con Ryoo *et al*, (2012).
- Caracterizar la muestra de:
 - NTH-M por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (*SEM*), ángulos de contacto en agua de mar y petróleo, adsorción desorción de nitrógeno y por magnetometría.
 - NTH-M-T por ángulos de contacto en agua de mar y diesel (por separado) sobre las muestras de partículas
- Preparar FF con las muestras de nanopartículas magnéticas obtenidas y un líquido portador, adicionando ácido cítrico como dispersante. De acuerdo con Ryoo *et al*, (2012) y Barbeito *et al*, (2009).
- Evaluar la recuperación de petróleo derramado en un cuerpo de agua de mar sin dispersarse (sin que forme una emulsión petróleo/agua), con los nanomateriales magnéticos obtenidos (NTH-M-T), tanto en forma de polvo como formando FF.

5. Experimental

5.1. Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados para preparar los adsorbentes magnéticos y/o FF son: cloruro de hierro(III) hexahidratado (ACS), sulfato de hierro(II) heptahidratado (ACS) fueron adquiridos de Fermont. Los nanotubos de haloisita fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, el NH_4OH grado técnico (28 % en peso) de Química Mayer, mientras que los tensoactivos betaína de coco (disolución comercial de cocamidopropil betaína al 30 % en peso), tween 20 (disolución comercial de monolaurato de polioxietilen(20) sorbitano al 40 % en peso) y DBSS (polvo de dodecilbenceno sulfonato de sodio al 80% peso), fueron adquiridos en la Droguería Cosmopolita. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificar. Para todos los experimentos se utilizó agua desionizada. Para preparar los fluidos ferromagnéticos se utilizaron los NTH-M sintetizados, agua desionizada, diesel comercial adquirido en una gasolinera de PEMEX y ácido cítrico de Sigma Aldrich. La muestra de petróleo utilizada fue donada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), de 13.6°API, contenido de agua de 1.55 % en peso, número de ácido total en mg KOH/g crudo de 0.61, contenido de asfaltenos de 23.3 % en peso y una viscosidad a 20°C de 15150 cp. El agua de mar utilizada en las mediciones de mojabilidad y la movilidad de las manchas de petróleo, para tener homogeneidad, fue de carácter sintético y se preparó en el laboratorio con las siguientes concentraciones en g/L de sales: NaCl 24.95, MgCl_2 2.59, MgSO_4 3.21, CaCl_2 1.15, KCl 0.74, NaHCO_3 0.2, con un total de 32.84 g/L. Los imanes (10 piezas) para las pruebas preliminares, así como para la recuperación de las nanopartículas durante su purificación, son de geometría cilíndrica de 13 mm de diámetro por 2 mm de altura, de 35 Mega Gauss Oersted (MGOe) cada uno. Fueron adquiridos en Steren

5.2. Síntesis de nanopartículas magnéticas

La síntesis de nanocompuestos magnéticos (NTH-M) fue realizada por el método de coprecipitación modificado (Nkurikiyimfura *et al*, 2020), de la siguiente forma: en un matraz de 3 bocas, 30 g de NTH fueron dispersados en agua desionizada. Posteriormente, fueron adicionados una disolución de cloruro hierro (III) hexahidratado y una disolución de sulfato de hierro (II) heptahidratado en agua desionizada, la mezcla de reacción se calentó a la temperatura de 60°C y se mantuvo por 30 min. Se instaló una columna enfriada con agua en forma de refrigerante en la boca central del matraz para condensar y reflujar los vapores que se formaban. A continuación, se adicionó una disolución de NH_4OH (28 %), gota a gota hasta llegar a pH = 10. Entonces, se elevó la temperatura a 70°C y se mantuvo por 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente (25°C). El producto obtenido se filtró utilizando un embudo Büchner con papel filtro Whatman de tamaño de 1.5 μm y se lavó repetidamente, con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. El líquido, que aún contenía partículas, se centrifugó

(Centrifuga Rotofix 32 A), a 4000 rpm por 60 minutos, para coleccionar la totalidad de sólidos. El sólido obtenido se lavó tres veces con agua desionizada (350 mL x 3). El producto coleccionado se secó a 60°C por 3 h.

5.3. Síntesis de nanopartículas magnéticas-tensoactivo

Experimento típico: la síntesis de NTH-M-T fue realizada dispersando 3 g de tensioactivo en 200 mL de agua desionizada con un agitador magnético, por el tiempo necesario (1-4 h) y a la temperatura apropiada (20-60°C) para disolverlo; después se adicionaron 3 g de NTH-M y se agitó a 600 rpm por 48 horas. El producto obtenido se filtró utilizando un embudo Büchner con papel filtro de 1.5 µm de tamaño de poro y una centrífuga a 4000 rpm por dos horas para recoleccionar las partículas. El sólido obtenido se lavó tres veces con agua desionizada (200 mL x 3). El producto coleccionado se secó a 60°C por 3 h y se molió en un mortero.

5.4. Preparación de ferrofluidos

Se prepararon FF, utilizando como líquido portador agua desionizada o diesel y como agente dispersante el ácido cítrico de acuerdo con Barbeito *et al*, (2009) y Ryoo *et al*, (2012).

Experimento típico: se utilizaron 10 mL de líquido portador (agua o diesel) y se adicionaron 0.01 g de nanopartículas de NTH-M-T finamente molidas en un mortero. Las nanopartículas NTH-M-T se dispersaron, utilizando un agitador magnético y se adicionó 0.001 g de ácido cítrico previamente disuelto en agua desionizada, o en polvo cuando el líquido portador fue diesel, y se mantuvo a la temperatura de 30°C por 12 horas y con una agitación de 500 rpm. El FF se utilizó en los experimentos de recuperación de crudo derramado en agua de mar sintética.

5.5. Caracterización de las nanopartículas magnéticas

La identificación de las fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X utilizando el método de polvos y con ayuda de un difractómetro Bruker AXS, D8 Advanced Plus, con radiación monocromática $CuK\alpha_1$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. La adquisición de datos se realizó en el intervalo de 2 a 70° 2θ , con un paso de 0.02° 2θ y un tiempo por paso de 1.8 segundos. Las condiciones normales de operación del difractómetro fueron 35 kV y 30 mA. Mediante la técnica SEM se realizó la caracterización morfológica de las muestras, con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM 7600F, cuyas condiciones de trabajo incluyeron un voltaje de aceleración bajo, 1 a 10 kV y distancias de trabajo de 4.7 a 7.6 mm. Las micrografías se adquirieron tanto con electrones retrodispersados

como secundarios. El microscopio está equipado con un detector de energía de rayos X (X_ACT Oxford INCA) para microanálisis químicos (EDS o EDX).

5.6. Evaluación de las propiedades de superficie

El área superficial específica de la muestra de NTH se determinó mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂, utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen de los poros y la distribución de su tamaño se estimaron mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a 77 K (Autosorb 1 MP, Quantachrome Instrument). Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron al vacío a 573 K durante 10 h.

Los ángulos de contacto del agua de mar, del diesel y de la muestra del petróleo, sobre la muestra de nanopartículas se determinaron de acuerdo con la metodología que se utiliza para estudios de recuperación terciaria de petróleo entre rocas de yacimientos (sólido), petróleo y agua de mar con nanopartículas magnéticas (Yekshaveh, 2020).

El ángulo de contacto entre fases: sólido-líquido-aire: (NTN-M o NTH-M-T)-(diesel/petróleo)-aire se determinó de acuerdo con la siguiente descripción:

Experimento típico: En una placa de vidrio perfectamente limpia, de 10 x 10 cm, colocada horizontalmente, se depositó una muestra de NTH-M-T comprimiéndola con una espátula de forma homogénea sobre la superficie. Posteriormente, se adicionó una gota agua de mar sintética o mezcla diesel/petróleo 60/40 en volumen (para darle fluidez y poder adicionar una gota). Se tomó una imagen del ángulo de contacto inicial y se esperó a que la gota de líquido adquiriera su posición de equilibrio y se tomó una foto ampliada. Finalmente, se midió el ángulo a partir de la imagen impresa). (Liu *et al*, 2020). Todo el procedimiento se realizó por triplicado.

La obtención del ángulo de contacto entre las fases sólido-diesel-agua de mar (NTN-M y NTH-M-T)-diesel-agua de mar, se presenta a continuación:

Experimento típico: Se midió el ángulo de contacto entre el agua de mar y las partículas sólidas sumergidas en diesel. Se colocó en un tubo de ensayo, 10 mg de NTH-M-T, se vació 1 mL de diesel, se dejó en reposo por 10 minutos hasta que las nanopartículas sedimentaron. Se adicionó una gota de agua de mar sintética la cual experimentó un deslizamiento hasta el fondo del tubo, por efecto de diferencia de densidades entre el diesel y agua. Una vez que la gota de agua alcanzó su posición de equilibrio, se tomó una fotografía a partir de la cual se midió el ángulo de contacto.

5.7. Recuperación de petróleo derramado en agua de mar utilizando NTH-M-T

Experimento típico: En un mortero se molió finamente cada uno de los nanomateriales utilizados, tanto sin como con tensoactivo, aproximadamente durante 15 min: NTH-M, NTH-M-C, NTH-M-T, NTH-M-D y NTH-M-B. Se adicionó en una caja de Petri, 15 mL de agua de mar sintética a temperatura ambiente (21°C), se colocó en su superficie una gota de petróleo (0.1 g aproximadamente) y se agitó con una espátula. Posteriormente, se adicionó en la interfase petróleo/agua/aire (en el contorno de la mancha de petróleo interfase petróleo agua/aire) y en la interfase petróleo/aire, respectivamente, el nanomaterial magnético en polvo (0.01 y 0.005 g). Nuevamente se agitó el agua, se acercó un imán (descrito en el apartado 3.1) por una orilla a la caja de Petri y se observó si se presentó desplazamiento de la mancha de petróleo, proceso similar a lo realizado por Betancur, 2019.

5.8. Recuperación de petróleo derramado en agua de mar utilizando un ferrofluido a base de NTH-M-T

Experimento típico: Similar que en el apartado 5.7 pero en lugar del polvo se adicionan 5 mL del FF correspondiente (a base de agua desionizada o diesel) en forma similar a lo realizado por Betancur, 2019.

6. Resultados y discusión

6.1. Síntesis de nanopartículas NTH-M y NTH-M-T

A partir de sales de cloruro de hierro (II), sulfato de hierro (III) y NTH, se sintetizó una muestra de nanopartículas de óxidos de hierro sobre nanotubos de haloisita, por el método de coprecipitación y nanopartículas obteniéndose sólidos de color café oscuro, con propiedades magnéticas (Figura 5) características de la magnetita (Nkurikiyimfura *et al*, 2020), denominada NTH-M.



Figura 5. a) Nanotubos de haloisita; b) Magnetita/nanotubos de haloisita (magnética).

A partir de la muestra de NTH-M y Tensoactivos se obtuvieron las muestras de NTH-M-T (ver Tabla 2: Citrato de sodio (C), cocobetaina (B), tween 20 (T20) y dodecibenceno sulfonato de sodio (D)).

Tabla 2. Identificación de nanopartículas sintetizadas de Fe₃O₄-NTH con y sin tensoactivo.

Partículas sintetizadas	Clave
Nanotubos de haloisita-magnetita	NTH-M
Nanotubos de haloisita-óxidos de hierro-citrato de sodio	NTH-M-C
Nanotubos de haloisita-óxidos de hierro-tween 20	NTH-M-T20
Nanotubos de haloisita-óxidos de hierro-betaína	NTH-M-B
Nanotubos de haloisita-óxidos de hierro-dodecilbencenosulfonato de sodio	NTH-M-D

6.2. Preparación de ferrofluidos

Con las muestras de NTH-M-T previamente obtenidas se prepararon muestras de FF, utilizando ácido cítrico como agente dispersante y como líquido portador tanto agua como diesel, clasificando a la muestra de FF como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Identificación de FF preparados con las nanopartículas de Fe₃O₄-NTH-T.

Nanopartícula utilizada	Líquido portador: Agua desionizada	Líquido portador: Diesel
NTH-M-C	FF-NTH-M-C-Agua	FF-NTH-M-C-Diesel
NTH-M-T	FF-NTH-M-T20-Agua	FF-NTH-M-T20-Diesel
NTH-M-B	FF-NTH-M-B-Agua	FF-NTH-M-B-Diesel
NTH-M-D	FF-NTH-M-D-Agua	FF-NTH-M-D-Diesel

6.3. Caracterización de nanopartículas NTH-M

En la Figura 6, se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de NTH-M, se identificó a los NTH por los valores de las reflexiones a 2θ de 12.2°, 20.1°, 24.5°, 35.1°, 38.1°, 54.6° y 62.6°; el valor de 12.2° es característico del espacio interplanar de nanotubos de haloisita deshidratada de 7Å, resultados similares de DRX han sido obtenidos para otras muestras de NTH (Joussein, *et al*, 2005), de acuerdo con la tarjeta de identificación PDF (*Powder Diffraction Pattern*) 00-029-1487. También, se identificó magnetita por medio de las reflexiones en 2θ de 18.3°, 30.11°, 35.46°, 43.10° y 57° de acuerdo con la tarjeta de identificación PDF 00-089-2355.

En la Figura 7, se presentan las micrografías de la muestra de NTH-M obtenidas por microscopía electrónica de barrido con dos diferentes aumentos. Se observa claramente la presencia de partículas cilíndricas que corresponden a los nanotubos de haloisita, así como también partículas esféricas y/o aglomerados de partículas esféricas que corresponden a la magnetita. El tamaño promedio de las nanopartículas de magnetita es de 25.6 nm, por tanto, puede ser considerada como nanomagnetita.

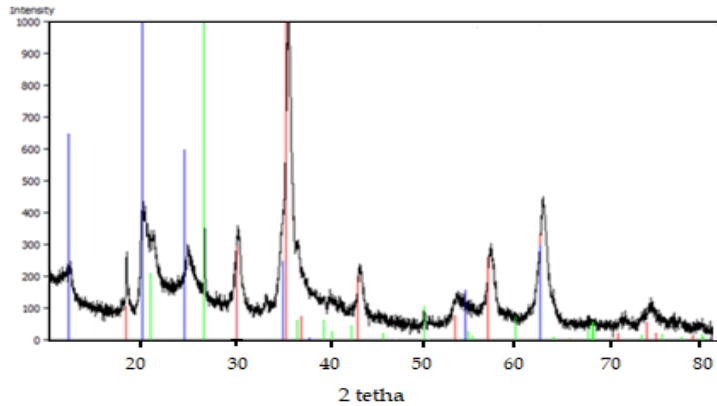


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de nanotubos de haloisita-magnetita.

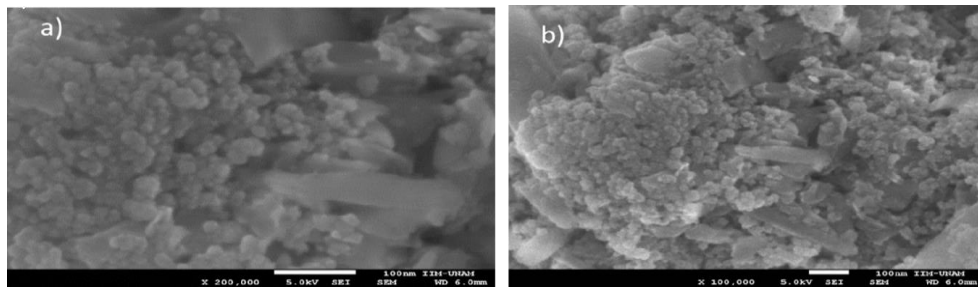


Figura 7. Imágenes de NTH-M obtenidas por SEM.

Las propiedades texturales de la muestra NTH-M, se determinaron a partir de la técnica analítica de adsorción-desorción de nitrógeno. La distribución de tamaño de poro obtenida por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barret et al, 1951) se muestra en la Figura 8 y se observa que se encuentra entre 2 y 60 nm, indicando que la muestra únicamente presenta mesoporos (Leofanti et al, 1998). La distribución de tamaño de poros es bimodal, ya que se determinaron dos máximos a 3.4 y 5.7 nm, respectivamente.

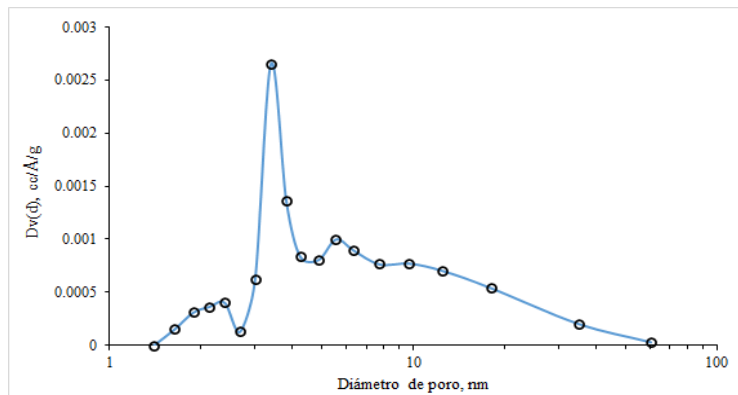


Figura 8. Distribución de tamaño de poro de NTH-M.

En la Figura 9, se presenta el ciclo de histéresis de la adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra de NTH-M. Este ciclo de histéresis es de tipo H3, característico de materiales mesoporosos con aglomeraciones de poros en forma de rendija o laminares y forma y/o tamaño no uniforme. El área superficial específica obtenida por el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), fue de 72.81 m²/g (Singh *et al*, 2008). En la Figura 10 se presenta el ciclo de histéresis durante la magnetización de la muestra de NTH-M, que corresponde a un material superparamagnético pudiendo observar una saturación de 0.176 emu, una magnetización residual de 0.015 emu, una coercitividad de -26.14 Oe por lo que NTH-M no son del todo superparamagnéticas, al retener una magnetización pequeña al retirar el campo magnético H . La susceptibilidad magnética para NTH-M fue de 4.73.

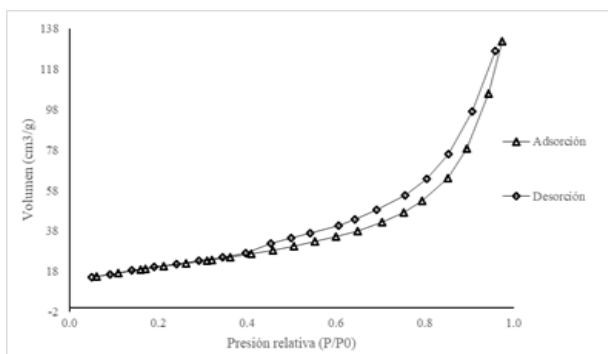


Figura 9. Ciclo de histéresis de la adsorción de nitrógeno.

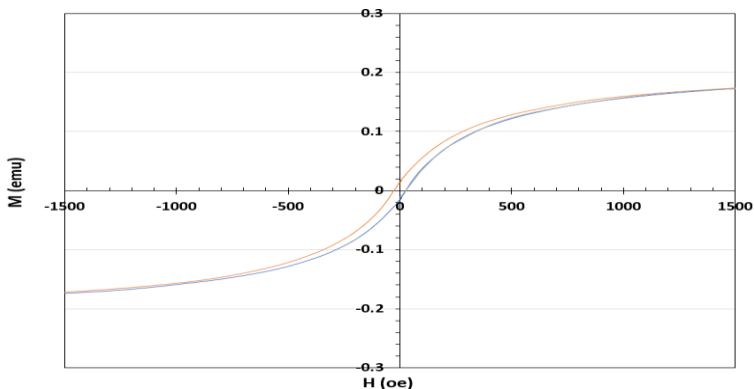


Figura 10. Ciclo de histéresis magnética para las nanopartículas NTH-M.









6.4. Evaluación de los ángulos de contacto

6.4.1. Ángulo de contacto nanomaterial magnético-petróleo-aire

En la Tabla 4, se presentan las imágenes y los ángulos de contacto promedio, de la muestra de petróleo y del agua de mar sobre los nanomateriales. El ángulo de contacto de la muestra de petróleo con la muestra de NTH-M es

de 94°, que indica que prácticamente se encuentra entre la frontera entre la mojabilidad y no mojabilidad del petróleo a las nanopartículas (Shaw, 1963). Los ángulos de contacto de la muestra de petróleo sobre las muestras que contienen tween 20, dodecilsulfonato de sodio y citrato de sodio (NTH-M-T20, NTH-M-D y NTH-M-C) se filtraron en la base de partículas de NTH-M-T, lo cual indica mayor oleofilicidad que HNT-M, debido a que estos tensoactivos se adsorben por la parte polar tanto a los silanoles de la los NTH como a los óxidos de hierro, quedando la parte no polar del tensoactivo dirigida hacia la superficie externa (petróleo). En el caso de NTH-M-B aunque el ángulo de contacto disminuyó a 43°, también se observó una mayor oleofilicidad, pero menos marcada, lo cual se explica debido a que las betaínas son más hidrofílicas (HLB = 35) y está de acuerdo con Liu, Q. et al, 2020, quien midió el ángulo de contacto de agua sobre Fe₃O₄ sin recubrimiento, en 12.7° y cuando recubrió las partículas con 1,2 epoxy dodecano en proporciones 1:0.005, 1:0.010 y 1:0.015 p/p, los ángulos medidos fueron 20.6°, 57.5° y 94.3°, respectivamente. Por otro lado, cuando se depositó la gota de agua sobre la superficie NTH-M y de NTH-M-T se observó que se filtró completamente a través de los poros interpartículas, esto se atribuyó a que la superficie de la muestra no fue lo suficientemente compacta para que se apreciara el ángulo de contacto. Sin embargo, un material que se repele indica que no presenta mojabilidad, y uno que se adsorbe o filtra tiene alta mojabilidad, similar a lo reportado por Jimin, (2019).

Tabla 4. Ángulos de contacto de petróleo y agua de mar sobre las muestras de nanomateriales.

NANOMATERIAL	PETRÓLEO	ÁNGULO	AGUA DE MAR	ÁNGULO
NTH-M		94°		---
NTH-M-B		43°		---
NTH-M-T20		---		---
NTH-M-D		---		---

6.4.2. Ángulo de contacto nanomaterial magnético-diesel-agua de mar

Tabla 5. Ángulo de contacto entre agua de mar y las nanopartículas magnéticas

NANOMATERIAL	GOTA DE AGUA DE MAR EN DIESEL SOBRE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	ÁNGULO FORMADO ENTRE NANOPARTÍCULAS Y AGUA
NTH-M		66±4°
NTH-M-C		75±4°
NTH-M-B		75±3°
NTH-M-T20		78±5°
NTH-M-D		80±4°

En la Tabla 5 se muestran las mediciones realizadas del ángulo de contacto entre la gota de agua de mar y el lecho de NTH-M y NTH-M-T, ambas sumergidas en diesel, encontrándose que NTH-M son hidrofílicas al presentar un ángulo de 66° y que todas las NTH-M-T son menos hidrofílicas (más oleofílicas) que NTH-M al ser mayor su ángulo de contacto con el agua de mar. Al parecer con el dodecibencenosulfonato de sodio esto mejora (80°) debido a la afinidad del dodecibenceno- con el petróleo, lo cual es el efecto esperado al adicionar tensoactivo a NTH-M y tratar de buscar un equilibrio entre la hidrofobicidad y la oleofobicidad de NTH-M-T.

6.5. Recuperación de petróleo

6.5.1. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en polvo

Se adicionaron nanopartículas magnéticas NTH-M y NTH-M-T en polvo a la mancha de petróleo y se agitó el agua con una espátula, el petróleo prácticamente no se extendió sobre la superficie de agua, sino que se movió la mancha como un todo; la mayoría de los nanomateriales magnéticos se quedaron adheridos a las interfases petróleo-agua y petróleo-aire y otra pequeña parte, que cayó en la fase acuosa, se fue al fondo del recipiente. Al agitar nuevamente, se observó que la mancha de petróleo no se extendió más sobre la superficie del agua y que las nanopartículas magnéticas continuaron adheridas a la mancha del petróleo. Cuando se acercó el imán manual a una orilla de la caja Petri, se observó que la mancha como un todo se mueve en la dirección del imán, acercándose totalmente al borde de la caja de Petri, cercana al imán, casi instantáneamente (Figura 11). Por los

resultados observados, es posible recuperar petróleo con las características de la muestra utilizada (alta viscosidad) con todas las muestras preparadas. No se observó diferencia en el comportamiento entre las diferentes muestras de NTH-M-T por lo que en el futuro se deberán de hacer mediciones más precisas a fin de encontrar cuál tiene mejor comportamiento para la recuperación de petróleo.

6.5.2. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en un ferrofluido.

La recuperación se realizó con FF utilizando preparados tanto con diesel como con agua desionizada como líquido portador.

6.5.3. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en ferrofluido con agua

El FF preparado con las nanopartículas magnéticas MTH-M-T y agua, que se adicionó tanto a la mancha de petróleo pesado de alta viscosidad como al agua salina de la caja Petri, se dispersó alrededor de la mancha de petróleo y por toda el agua de mar de la caja Petri. Inicialmente, la mancha de petróleo se extendió un poco respecto a su forma original (Figura 12 a), sin embargo, cuando se agitó el agua de la caja de Petri la mancha se contrajo nuevamente a su forma original (Figura 12 b). Cuando se acercó el imán manual a una de las orillas de la caja Petri, en los primeros minutos la mancha de petróleo no se desplazó con la aplicación del campo magnético. Tal vez se adhirió el petróleo a la caja lateralmente o en el fondo. Sin embargo, al agitar el agua con la espátula para simular un oleaje, empezó a moverse en dirección del campo magnético de forma muy lenta hasta después de 3-8 minutos (Figura 12 c), probablemente por la baja concentración de nanopartículas magnéticas adsorbidas en la mancha al momento de acercar el imán, porque las partículas dispersas en el agua de mar, necesitan viajar hacia la interfase petróleo-agua, lo cual no ocurre instantáneamente y tal vez se requiera mayor tiempo antes de la aplicación del campo magnético. No se observó diferencia en comportamiento entre los diferentes FF-NTH-M-T-agua.

6.5.3.1. Recuperación de petróleo utilizando nanopartículas magnéticas en ferrofluido con diesel

Cuando el FF preparado con las muestras de nanopartículas magnéticas NTH-M-T y diesel, se adicionaron a la muestra de petróleo pesa de alta viscosidad, se observó que una parte del petróleo pierde viscosidad (Figura 13 a), debido a la disolución parcial de este en el diesel por lo que se extiende la mancha menos viscosa en las inmediaciones de la mancha original de petróleo (Figura 13 b). Posteriormente, cuando se aplica el campo magnético con el imán a una de las orillas de la caja Petri, en los siguientes minutos no se observó desplazamiento, tal vez se adhirió el petróleo a la caja lateralmente o en el fondo, pero si se agita un poco el agua de la caja con

una espátula para simular el oleaje, la mancha se movió hacia el imán, después de 3-8 minutos (Figura 13 c). Esto es debido a que en este caso las nanopartículas se mezclaron con petróleo y diesel disminuyendo sus propiedades magnéticas por efecto de dilución y porque el movimiento de NTH-M-T hacia la interfase petróleo-agua no es instantáneo. No se observó diferencia en comportamiento entre los diferentes FF-NTH-M-T-diesel.

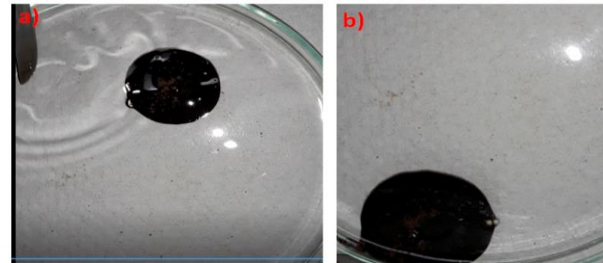


Figura 11. Recuperación de petróleo con NTH-M-D en polvo: a) Mancha de petróleo sobre agua de mar. b) Mancha de petróleo que se deslizó hacia el campo magnético (imán).

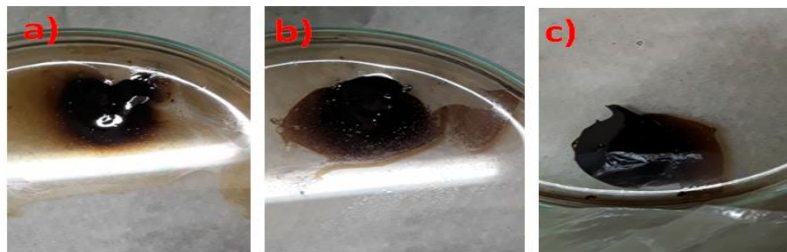


Figura 12. Recuperación de petróleo. a) Mancha de petróleo con FF-NTH-M-D-agua, b) Agitada con una espátula. c) Después de acercar un imán en una orilla, la mancha se mueve lentamente hacia el campo magnético.

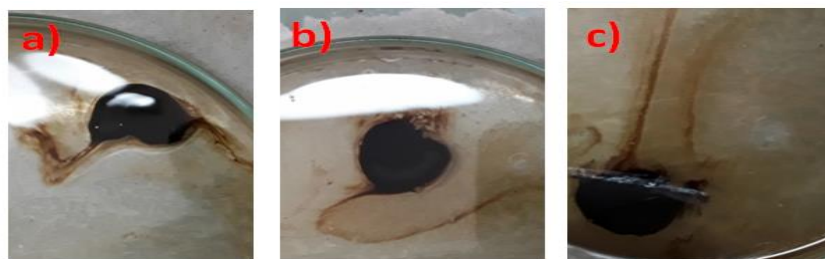


Figura 13. Recuperación de petróleo con ferrofluidos preparados en diesel NTH-M-D. a) Mancha de petróleo con ferrofluido, b) agitada con una espátula, c) después de acercar un imán en una orilla, la mancha se movió hacia el campo magnético.

Conclusiones

- Se sintetizó NTH-M y se caracterizó, encontrándose:
 - Presencia de dos fases cristalinas (DRX): NTH y M.
 - M se encuentra (SEM) tanto como nanopartículas aisladas, como en aglomerados de tamaño nanométrico.
 - La muestra de NTH-M es un material mesoporoso con área superficial específica de $72.81 \text{ m}^2/\text{g}$.
 - NTH-M tiene adecuadas propiedades magnéticas.
- En las muestras preparadas de NTH-M-T con B, C, T20 y D:
 - La adición de T a NTH-M, reduce el ángulo de contacto del petróleo con la superficie de NTH-M-T, incrementando la oleofilicidad de las partículas, para todos los T utilizado en NTH-M-T.
 - Aunque el ángulo de contacto del agua sobre NTH-M-T no se pudo medir la muestra mostró hidrofiliicidad.
 - Los ángulos de contacto entre agua-(NTH-M-T) sumergidos en diesel son algo menores, a 90° , aumentando la oleofilicidad, con respecto a NTH-M.
- En la recuperación de petróleo derramado, utilizando una proporción en peso de 20:1 petróleo: nanopartículas magnéticas y un campo magnético externo:
 - Con nanopartículas en polvo, la mayor parte de nanopartículas se adsorben en la superficie y el desplazamiento por efecto de campo magnético es rápido (8 segundos). Además, la presencia de las nanopartículas no dispersa ni modifica la forma de la mancha de petróleo, aún con agitación. No se observó una diferencia con la naturaleza química de T que formaba NTH-M-T.
 - Cuando se utilizan FF en agua desionizada, el proceso de adsorción de las nanopartículas sobre la mancha de petróleo es más lento (3-8 min), que con las nanopartículas en polvo. No se aprecia diferencia en el desplazamiento con la naturaleza de T en NTH-M-T.
 - Al adicionar FF preparados con diesel como líquido portador, se genera un poco de extensión de la mancha de petróleo sobre la superficie acuosa; no se aprecia que se depositen nanopartículas en el fondo y el desplazamiento magnético de la mancha es lento (3-8 min.) No se aprecia diferencia en el desplazamiento con la naturaleza de T en NTH-M-T.
- Las muestras de NTH-M y NTH-M-T, tanto en polvo como en FF tienen buen potencial para su utilización como una alternativa más, en la recuperación de petróleo derramado en cuerpos de agua, sin dispersarse, al menos para petróleo pesado (muy viscoso). En polvo para petróleos viscosos y en ferrofluido para crudos menos viscosos.

- Queda pendiente para estudios posteriores determinar cuál T es más eficiente, así como optimizar la cantidad de nanopartículas magnéticas utilizadas para la recuperación y la forma (polvo o FF) y los tiempos para la aplicación del campo magnético con el fin de mejorar el rendimiento en este experimento y llevarlo así a una mayor escala.

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT IN229119 y al proyecto de la FESC UNAM PIAPI 2056.

Referencias

- Australian Institute of Petroleum. (1996). Oceans and Oil Spills, de Petroleum Topics, Australia. Recuperado de <http://www.world-petroleum.org/indexphp?/Technology/oceans-a-oil-spills-courtesy-of-aip.html>
- Altgelt K.H., Boduszynski M.M. (1994). Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York, Marcel Dekker Inc.
- Aveyard, R., Binks, B.P., Clint, J.H. (2003) Emulsions stabilized solely by colloidal particles. *Advances in Colloidal and Interfaces Science*, **100-103**, 503-546.
- Barbeito, P., Mariel S., Mariel. (2009). Ferrofluidos. Buenos Aires Argentina. Universidad de Buenos Aires – Facultad de Ingeniería – Física del Estado Sólido. <http://materias.fi.uba.ar/6210/Ferrofluidos%202.pdf>
- Betancur S., Olmos, C. M., Pérez, M., Lerner, B., Franco, C. A., Riazzi, M., Gallego, J., Francisco Carrasco-Marín, F. C., Cortés, F. B. (2020), A Microfluidic Study to Investigate the Effect of Magnetic Iron Core-Carbon Shell Nanoparticles on Displacement Mechanisms of Crude Oil for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **184**, 106589
- Bly, M. (2010) Deepwater Horizon Accident Investigation Report, Diane Publishing.
- C. P. &. (1971). GB Patente nº 1224954. Recuperado el 25 de 05 de 2017, de <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB135394195&recNum=569&office=&queryString=ALL%3A%28Magnetic+recovery+and+oil+spills%29+&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=581>.
- Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., Parisi, F., & Sanzillo, V. (2014). Modified Halloysite Nanotubes: Nanoarchitectures for Enhancing the Capture of Oils from Vapor and Liquid Phases. *Applied Materials & Interfaces*, **6**(1),606-612. <https://doi.org/10.1021/am404693r>
- CHRISTO, C. N. (23 de 04 de 2003). EP Patente nº 1303572. Recuperado el 06 de 06 de 2017
- Christodoulos, C. N. (10 de 06 de 2004). US Patente nº 20040108276. Recuperado el 06 de 06 de 2017
- CHRISTODOULOU, N. C. (24 de 01 de 2002). WO Patente nº 2002006419. Recuperado el 06 de 06 de 2017
- Chu, Y., & Pan, Q. (2012). Three-dimensionally macroporous Fe/C nanocomposites as highly selective oil-absorption materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(5), 2420-2425. doi: 10.1021 / am3000825.
- Cohen, M. A. (2013). Water Pollution from Oil Spill. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics, **3**, 121-126.
- CORP, A. (24 de 07 de 1971). GB Patente nº 1361004.
- Da Costa, C. G., Pinhoa, N. C., Alves, S. I. A., Santana, C. J. A., Da Silva, C. M. P., Romão, L. P. C. (2019). Removal of heavy crude oil from water surfaces using a magnetic inorganic organic hybrid powder and membrane systems. *Journal of Environmental Management*, **247**, 9–18 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.050>

- Duguet, E., Delville, M. H. & Mornet, S. (2012). Synthesis and characterization of iron oxide ferrite nanoparticles and ferrite-based aqueous fluids. En *Magnetic Nanoparticles: From fabrication to clinical applications* (75-100). Boca Raton: CRC Press.
- Duncan, M. A. (12 de 02 de 2015). Patente nº US20150041399. Recuperado el 28 de 04 de 2017, de <https://www.google.com/patents/US20150041399>.
- García-Cerda, L.A., Rodríguez-Fernández, O.S., Betancourt-Galindo, R., Saldívar-Guerrero, R. (2003). Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Superficies y Vacío* **16**(1), 28-31.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E. (2001). *Petroleum refining. Technology and Economics* (21,22). Marcel Dekker Inc. New York.
- GRASS, R. N., & STARK, W. J. (15 de 05 de 2008). WO Patente nº 2008055371. Recuperado el 06 de 06 de 2017
- GRASS, R. N., & STARK, W. J. (12 de 08 de 2009). EP Patente nº 2086687. Recuperado el 06 de 06 de 2017
- Gui, X., Zeng, Z., Lin, Z., Gan, Q., Xiang, R., Zhu, Y., Tang, Z. (2013). Magnetic and highly recyclable macroporous carbon nanotubes for spilled oil sorption and separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12), 5845-5830. <https://doi.org/10.1021/am4015007>
- Gutiérrez, M. (07 de 11 de 2012). *EP Patente nº EP2520362*. Recuperado el 28 de 04 de 2017, de <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=EP74895355&recNum=86&office=&queryString=ALL%3A%28Magnetic+recovery+and+oil+spills%29+&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=581>
- Hardesty L. (2012). How to clean up oil spills. Sept. 12, 2012, de MIT News. Recuperado de <https://news.mit.edu/2012/how-to-clean-up-oil-spills-0912>
- Harry N. Giles and Clifford O. Mills. (2010). *Crude oils: their sampling, analysis, and evaluation*. ASTM International, West Conshohocken. Recuperado de https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/MNL/SOURCE_PAGES/MNL68-2ND_foreword.pdf
- Hou, Y.; Yua, J.; Gao, S. (2003). Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **13**(8), 1983-1987. <https://doi.org/10.1039/B305526D>
- Jimin, X., Ruia, H., Cuipingb, Z., Yunruia, L., Linbina, H., Haoyanga, M. (2019). The remarkable difference in water wettability of YBa₂Cu₃O_{7-x} and Y₂BaCuO₅ powders. *Physical C: Superconductivity and its applications* **561**, 24-29. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.03.003>
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Rughi, D., & Delvaux. (2005). Halloysite clay minerals: a review. *Clay Minerals*, **40**(4), 383-426.
- KAZUHIKO, S., KEISUKE, F., YASUTAKA, K., AKIRA, I., SHIGEHIRO, N., SHINICHI, T., & ATSUSHI, N. (08 de 05 de 2000). JP Patente nº JP3038199. Recuperado el 26 de 04 de 2017, de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=10&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20000627&CC=JP&NR=2000176306A&KC=A
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41**(1-3), 207-219. [doi:10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- Liu, Q. Qua, H., Liua, S., Zhanga, Y., Zhanga, S., Liua, J., Penga B., Luoc, D. (2020). Modified Fe₃O₄ nanoparticle used for stabilizing foam flooding for enhanced. *Colloids and Surfaces A*, **605** 125383. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125383>
- Martinez, A. R., Ion, D.C. DeSorcy, G. J., Dekker, H., Smith S. (1987). Classification and Nomenclature Systems for Petroleum and Petroleum Reserves Proc. 12th World Petroleum Congress, Houston.
- Mehta, D., Mazumdar, S., & Singha, S. K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. *Journal of Water Process Engineering*, **7**, 244- 265.
- Hardesty L. (2012). How to clean up oil spills. Sept. 12, 2012, de MIT News. Recuperado de <https://news.mit.edu/2012/how-to-clean-up-oil-spills-0912>

- Nkurikiyimfura, I., Wang, Y., Safari, B., Nshingabigwi, E. (2020). Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. *J. alloys and compounds*, 846, 156344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156344>
- Nikolaidis, G. (09 de 10 de 1997). GR Patente nº GR1002782. Recuperado el 26 de 04 de 2017, de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=11&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19971009&CC=GR&NR=1002782B&KC=B
- Othumpangat, S., & Castranova, V. (2014). Oil spills. Oil spills, Reference Module in Biomedical Sciences, from *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, 677-681.
- Popp, J. (2012) Theoretical and Experimental Investigations of ferrofluids Focussing on Locomotion systems. *Dissertatiosschrift zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing.)*.
- REIMERS, G. W., & KHALAFALLA, S. E. (09 de 06 de 1976). GB Patente nº 1439031. Recuperado el 25 de 05 de 2017, <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB135623127&recNum=566&office=&queryString=ALL%3A%28Magnetic+recovery+and+oil+spills%29+&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=581>
- Riahi-Madvaar, R., Taher, M. A., & Fazelirad, H. (2017). Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal. *Applied Clay Science*, **137**, 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.019>
- Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena*, 3rd Edition, Wiley. Interscience, New Jersey.
- Ryoo, S., Rahmani, A. M., Yoon, K.Y., Prodanovic, M., Kotsmar, C., Milner, T. E., Johnston, K. P, Bryan, S. L., Uuh, C. (2012). Theoretical and experimental investigation of the motion of multiphase fluids containing paramagnetic nanoparticles in porous media. *J. Petr. Sci & Eng*, **81** (8) 129-144. <https://doi.org/10.2118/134879-MS>
- SAINI, P., ARORA, M., KOTNALA, R. K., BARALA, S. K., PANT, R. P., & PURI, C. (30 de 09 de 2014). Patente nº PCT/IN2014/000636. Recuperado el 26 de 04 de 2017, <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2015044964&recNum=30&office=&queryString=ALL%3A%28Magnetic+recovery+and+oil+spills%29+&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=581>.
- Shaw. D. J. (1966). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworths: London.
- Shchukin, D. G., Sukhorukov, G. B., Price, R. R., & Lvov, Y. M. (2005). Halloysite Nanotubes as Biomimetic Nanoreactors. *Small*, **1**(5), 510-513. [10.1002 / sml.200400120](https://doi.org/10.1002/sml.200400120)
- Speight, J. G. (1998). *The chemistry and technology of petroleum*, 3rd Edition. New York. Marcel Dekker Inc.
- TITO, V. (2014). US Patente nº US2014102988. Recuperado el 26 de abril de 2017, de https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=7&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20140417&CC=US&NR=2014102988A1&KC=A1
- Tolosa L. I. (2016). Emulsiones estabilizadas con partícula, (Emulsiones de Pickering), de FIRP, Venezuela. Recuperado de <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/SC280R.pdf>
- Ulicny, J. C., & Golden, M. A. (30 de 06 de 2005). US Patente nº 20050139550. Recuperado el 06 de 06 de 2017
- Vargas-Rodríguez, Y. M., García-Petronilo, J. E., Vargas-Rodríguez, G. I., Adolfo, O., Chávez-Carvayar, J. Á.-C.-F., Arenas-Alatorre, J. Á., & García-Juárez, F. (2017). MX Patente nº 015329.
- Yekshaveh, J. S., Jafari, A, Tohidi, Z., Reza Pour Salehi, R. P. (2020). Nano-scale simulation of oil-water-nanosilica-rock system: Wettability and rheological properties alteration using charged nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **195** (101) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107724>
- Zahn, M., Hatton, T. A., & Krushrushahi, S. R. (2012). US Patente nº US115814. Recuperado el 28 de 04 de 2017, de <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2012115814&recNum=97&office=&queryString=ALL%3A%28Magnetic+recovery+and+oil+spills%29+&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=581>
- Zhang, C., Han, L., Shi, X. (2015). Modified Assessment Methodology for Mechanical Recovery Capacity for Oil Spill Response at Sea. *Aquatic Procedia*, **3**, 29-34. [10.1016 / j.aqpro.2015.02.224](https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.224)
- Zimmerman, E. H. & Glynn, P. N. (13 de 06 de 1995). US Patente nº 5423991. Recuperado el 06 de 06 de 2017.
- Zuloaga Johan Mazo, (2011). Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita, *Revista EIA*, **16**,207-223. <http://www.scielo.org.co/pdf/eia/n16/n16a16.pdf>