

5 **MEMBRANA HIDROFÍLICA/OLEOFÓBICA PARA SEPARACIÓN Y REMOCIÓN DE GRASAS Y ACEITES EN MATRICES ACUOSAS**

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10

La presente invención se encuentra en el campo de los materiales avanzados, y se relaciona con la obtención de membranas hidrofílicas y oleofóbicas mediante procesos de modificación de materiales orgánicos y ensamblado sobre un soporte metálico o polimérico, lo cual les permite ser usados en procesos de separación y
15 filtración de aguas residuales conteniendo grasas y aceites presentes en diferentes procesos asociados a procesos de producción de petróleo.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 Actualmente, existe un gran interés por el pulimento de aguas de producción de petróleo para la remoción de grasas y aceites libres y dispersas, compuestos orgánicos solubles y microorganismos, entre otros, para su posterior reutilización y/o disposición. En general, para el tratamiento y pulimento de aguas de producción de petróleo se puede usar una gran variedad de métodos. Entre las tecnologías
25 convencionales se destacan los métodos biológicos, adsorción, coagulación-floculación, y separación por gravedad, entre otros. Debido a que el agua de producción posee diferentes tipos de contaminantes con diferentes concentraciones, se han propuesto diferentes tipos de tecnologías de tratamiento de aguas de producción (Fakhru'l-Razi et al., 2009; Estrada and Bhamidimarri, 2016; Gregory et al., 2011; Al-Ghouti et al., 2019; Liu et al., 2021).

Además, si el agua de producción es requerida para usos diferentes a la inyección o disposición en los campos de petróleo, requiere de niveles de concentración contaminantes considerablemente más bajos que los obtenidos con las tecnologías convencionales (por ej. menores a 1 ppm en grasas y aceites o 0.1 ppm en fenoles
35 o hidrocarburos disueltos). Para ello, se ha hecho uso de técnicas tales como adsorción, filtración por membrana o precipitación química, ampliamente estudiadas en la literatura, las cuales poseen altas eficiencias de remoción (mayores que 90 %) para varios constituyentes de las aguas de producción (entre ellos grasas y aceites), cuya selección depende del costo del tratamiento y su destino (re-uso o descarga)
40 (Fakhru'l-Razi et al., 2009).

No obstante, los métodos de tratamiento tradicionales de aguas de producción presentan a menudo un bajo desempeño en la remoción de contaminantes, especialmente de hidrocarburos disueltos, moléculas orgánicas polares tales como fenoles, BTEX, sales minerales (NaCl) y metales pesados (Cheremisinoff and
45 Rosenfeld, 2009; Jafarinejad, 2017). A su vez, los niveles de concentración de estos compuestos son altamente variables y dependen del tipo de tecnología usada para la producción y procesamiento de petróleo. Por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental de USA (EPA) estimó que 47-75% de BTEX detectados en sistemas de descarga proviene de sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales de procesamiento de petróleo. Además, los niveles de concentración de estos
50 compuestos varían dependiendo del tipo de métodos de procesamiento de petróleo y sus niveles de funcionamiento (Hu et al., 2013; Aljuboury et al., 2017).

5 Por esta razón, se requiere de tecnologías de pulimento o tratamiento terciario de
aguas de producción que permitan obtener aguas con menor contenido de
contaminantes (Liu et al., 2021). Entre las tecnologías propuestas se destacan
aquellas que usan diferentes tipos de medios filtrantes (por ej. Sorbentes) y
membranas (por ej. Poliméricas). La aplicación de la tecnología de filtración se usa
10 principalmente para remover grasas y aceites, así como sólidos suspendidos,
mientras que algunos compuestos solubles, tales como hidrocarburos aromáticos,
puede ser también separados. Para ello, los más usados han sido los filtros de
cáscara de nuez (Srinivasan and Viraghavan, 2008). Además, se han aplicado
medios filtrantes usando materiales de fibras sintéticas poliméricas, partículas
15 cerámicas y arena (Li et al., 2008). A su vez, las tecnologías de membrana pueden
separar, clasificar, purificar y enriquecer sustancias en el afluente basados en el
tamaño de poro y las características superficiales de la membrana (Li et al., 2020).
La investigación y aplicaciones de tratamiento de aguas de producción con
membranas están aún muy poco desarrolladas a nivel industrial, siendo sus
20 principales aplicaciones la desalinización de aguas y deshidratación de gas natural
(Dalane et al., 2017). Se ha mostrado en estudios relacionados que la tecnología de
membrana de flujo cruzado tendría una aplicación muy relevante en el tratamiento
de aguas de producción (Shi et al., 2019).

Sin embargo, los materiales sorbentes micro o meso-porosos usados como medios
25 filtrantes convencionales tienen capacidades máximas sorción (ab- o ad-sorción)
limitadas, son altamente dependientes del tamaño de poro y área superficial de
material, y a veces son difíciles de recuperar su capacidad de sorción. Por otro lado,
las membranas compuestas por polímeros convencionales tienen algunas
desventajas para el tratamiento de aguas residuales de la industria del petróleo, ya
30 que son intensivas en consumo de energía, con selectividad fija para solutos,
presentan taponamiento severo y flujos de permeado altamente dependientes de
por la presión transmembrana (Ahmadun et al., 2009; Tanudjaja et al., 2019).

Por esta razón, el surgimiento de nuevos materiales ha generado grandes
expectativas para el desarrollo de nuevas alternativas de tratamiento de aguas
35 residuales e industriales, especialmente para el tratamiento terciario y pulimento de
aguas de desecho. Se han propuesto tecnologías basadas en nanomateriales como
una opción prometedora para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos a
partir de efluentes de aguas asociadas a procesos de procesamiento de petróleo.
En es sentido, se han introducido y recomendado varios tipos de nanotecnologías
40 para el tratamiento de agua y aguas residuales originadas a partir de diferentes
sectores industriales (Akinpelu et al., 2018; Baruah et al., 2019).

Los nuevos materiales basados en nanotecnología, tanto de tipo orgánico (por ej.
basados en carbono) como inorgánico (por ej. nanopartículas de óxidos metálicos),
pueden ser una solución a los materiales convencionales usados para los sistemas
45 de tratamiento de aguas debido a las excelentes propiedades físicas (por ej. altas
razones volumen a superficie del material) y químicas (por ej. facilidad de
funcionalización) de los nanomateriales (Jassby et al., 2018; Lu et al., 2016), las
cuales podrían ser una una opción prometedora para remover contaminantes
orgánicos e inorgánicos a partir de efluentes de aguas asociadas a procesos de
50 procesamiento de petróleo. Recientemente, se han venido proponiendo varios tipos
de nanotecnologías para el tratamiento de agua y aguas residuales originadas a
partir de diferentes sectores industriales (Akinpelu et al., 2018; Baruah et al., 2019).

5

El impacto principal de estos nanomateriales se debe principalmente a sus propiedades fisicoquímicas que minimizan el impacto negativo de las descargas de contaminantes, especialmente orgánicos, en las fuentes de aguas. Las propiedades fisicoquímicas de estos nanomateriales incluyen: hidrofobicidad y oleofílicidad, hidrofílicidad y oleofobicidad, y diferentes propiedades de humectabilidad, las cuales son muy importantes para el tratamiento de aguas de desechos contaminadas con aceites o en procesos de purificación de combustibles (Chu et al., 2015; Jiang et al., 2015; Wang and Gong, 2017). Se conoce que la humectabilidad de materiales hacia agua y aceite puede ser controlada racionalmente modificando su composición química y geometría de la estructura de sus superficies (Wen et al., 2015), lo cual ha facilitado la obtención de un gran número de materiales super-humectables y que se han aplicado en la separación de agua-aceite (Xue et al., 2014; Li et al., 2016; Lee et al. 2011).

Por ejemplo, los nanomateriales oleofóbicos normalmente exhiben muy alta afinidad al agua pero extremadamente baja fuerza de adhesión al aceite inmerso en agua. Como resultado de esto, se puede llevar a cabo una mayor permeación de agua y excelente repelencia al aceite en aguas aceitosas, lo cual facilita la separación agua-aceite, mediante retención de aceite y flujo de agua a través del material. Las propiedades superficiales de los nanomateriales son conocidas por afectar su composición química y propiedades de rugosidad.

Se ha descrito también que pueden crearse superficie super-humectables por selección de materiales adecuados y a través de varios tratamientos físicos y/o químicos (Jiang et al., 2015; Hou et al., 2017). Además, existe una necesidad para encontrar nuevos métodos para el pulimento de aguas de producción, para que estas aguas pueden ser valorizadas y usadas en diferentes tipos de procesos industriales (inyección en pozos, disposición, agroindustria, producción de energía, etc.). Sin embargo, los materiales con superficies hidrofóbicas u oleofílicas pueden ser fácilmente ensuciados o bloqueados debido a su naturaleza química, lo cual a veces los hace poco adecuados para remoción selectiva de aceite o agua (Yang et al., 2014a; Zhou et al., 2016). Para solucionar estos problemas, se espera tener una superficie humectable que sean tanto hidrofílica como oleofóbica, en el cual el agua pudiera permear fácilmente a través del material y que prevenga el flujo de aceite (Yang et al., 2012; Yang et al., 2014b). Sin embargo, las superficies que son simultáneamente hidrofílicas y oleofóbicas son energéticamente desfavorables. Generalmente, una superficie oleofóbica es también repelente al agua y tiene una tensión superficial significativamente más alta que al aceite. De esta manera, es un reto desarrollar materiales hidrofílicos/oleofóbicas para la separación y/o remoción de aceite y agua.

Recientemente, se ha hecho mucho esfuerzo para preparar materiales hidrofílicos y oleofóbicos para la separación de aceite y agua y remoción de aceites desde aguas por diferentes métodos. Se han reportado membranas hidrofílicas y oleofóbicas soportadas sobre mallas, polímeros y telas para la separación eficiente de agua y aceite y remoción de aceite (Kota et al., 2012; Yang et al., 2015; Xu et al., 2015; Yuan et al., 2015; Wang et al., 2020; Chen et al. 2021).

5 En consecuencia, la tecnología de la presente invención busca el desarrollo de nuevos nanomateriales basados en carbono (por ej. óxidos de grafeno u óxidos de asfaltenos funcionalizados con poliaminas o nanopartículas metálicas puras o funcionalizadas, o surfactantes fluorados), mediante el cual se busca modificar las superficies de materiales convencionales (por ej. mallas metálicas o poliméricas)
 10 para poder obtener membranas con propiedades hidrofílicas y oleofóbicas que favorezcan la separación y remoción de contaminantes orgánicos de agua (principalmente grasas y aceites, G&A).

En la literatura disponible, existen algunas patentes relacionadas con los procesos de formación de membranas hidrofílicas y oleofóbicas. En la patente **US 2017/9.657.126 B2**, se describe la obtención de una membrana que separa efectivamente aceite de agua, y que contiene una matriz hidrofóbica polimérica y un polímero funcional con un esqueleto hidrofóbico y cadenas laterales, donde las cadenas laterales tienen un segmento terminal oleofóbico y un segmento hidrofílico interno, con una razón de peso de la matriz polimérica al polímero funcional es de
 15 99:1 a 1:9. Este polímero está compuesto por un esqueleto de poliviniliden fluoruro (PDVF) y cadenas laterales de poliacrilato. Además, cada una de las cadenas laterales posee un segmento terminal oleofóbico, por ej. perfluoralquil y un segmento hidrofílico interno, por ej. un grupo polietilenglicol (PEG). En la patente se describe la síntesis del polímero funcional (PDVF funcionalizado con cadenas de poliacrilato), y posterior obtención de la membrana por extrusión usando la técnica de hilado húmedo para obtener estructuras de membranas de fibra hueca. Finalmente se demuestra la eficiencia de remoción de una emulsión de aceite/agua (500 ppm) compuesta por 0.5 g de hexadecano y 1 L de agua, obteniéndose eficiencias de remoción de aceite 99% y flux de agua de alrededor de 55 L/m² h. LA
 20 presente solicitud de patente difiere de este método de síntesis de membrana, ya que la membrana está compuesta de materiales diferentes a la de la presente invención, la cual es un híbrido entre nanomateriales inorgánicos (ej. nanopartículas de SiO₂/TiO₂) y orgánicos basados en óxido de grafeno y óxido de asfalteno funcionalizados con polímeros, y que se ensambla por recubrimiento en un soporte polimérico (polisulfona o poliestiereno) o una malla metálica.
 25
 30
 35

Por otro lado, en la patente **CN 2021/113018910A**, se describe la obtención de una membrana superhidrofílica y oleofóbica. El método de preparación se caracteriza por comprender: a) preparación de la solución de un polímero celulosa (2-20%)
 40 disuelta en N-metil-morfolina-N-óxido (NMMO-H₂O) (80-98%) entre 70-110 °C, b) recubrimiento de polímero en un material poroso, por remojo del material poroso con la celulosa en agua desionizada después de 0-48h para obtener la membrana, con un diámetro de poro de 0.001-100 micras, y un espesor de 1-50 mm. El material poroso comprende un metal, una tela no-tejida o un filtro microporoso, con un diámetro preferencial de poro de 0.01-10 micras, c) oxidación de los grupos
 45 hidroxilos en posición *orto* en grupos aldehídos por un oxidante tal como KMnO₄, Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈ y NaIO₄ añadido a una concentración de 0.01-10% (p/v) durante 1-50 h y una temperatura de reacción de 10-95 °C, c) entrecruzamiento de la celulosa oxidada por remojo de la membrana en una solución al 0.01-10% (p/v) de
 50 poliamina, tales como hexameten diamina, polietilenimina o quitosano, durante un tiempo de 1- 50h y una temperatura de reacción de 10-95 °C, y d) grabado del modificador hidrofílico sobre la superficie de la membrana oxidada y entrecruzada para mejorar la hidrofiliidad de la membrana, mediante remojo de la membrana en

5 una solución acuosa al 0.01-10%p/v de un compuesto con grupos aldehídos o carboxílicos, tales como ácido poliacrílico o alginato de sodio, en presencia del activante 1-etil-3-dimetil-amino-propil-carbodiimida (EDC·HCl) al 0.01-10% durante 1-50h y temperatura de 10-95 °C.

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA FIGURAS y TABLAS

Figura 1. Representación esquemática de Método de Fabricación de membrana hidrofílica/oleofóbica.

15

Figura 2. Caracterización de Nanopartículas de SiO₂-PEG (A) Espectro infrarrojo de las nanopartículas de SiO₂-PEG (B) Análisis termogravimétrico de Nanopartículas de SiO₂ e SiO₂-PEG (C) Análisis SEM de las nanopartículas de SiO₂-PEG.

20

Figura 3. Caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con polietilenimina (OG-PEI) (A) Espectro infrarrojo de hojas de óxido de grafeno (OG) y OG-PEI (B) Análisis SEM del nanomaterial funcionalizado de OG-PEI (C) Espectro Raman de OG y OG-PEI.

25

Figura 4. Caracterización de material compuesto de óxido de grafeno (OG) funcionalizado con poliacrilato (A) Espectro Infrarrojo de OG y OG-PAA (B) Análisis SEM del material compuesto de OG-PAA (C) Espectro Raman de OG y OG-PAA.

30

Figura 5. Caracterización de membrana hidrofílica/oleofóbica basada en OG-PEI. (A) Análisis SEM de la membrana de OG-PEI (B) Imágenes de gotas de aceite y agua sobre la superficie de membrana de OG-PEI para determinación de ángulos de contacto.

35

Tabla 1. Comparación de diferentes membranas de tipo hidrofílica/oleofóbica.

5 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION.

Un procedimiento de obtención de un material hidrofílico e hidrofóbico basado en carbono funcionalizado usando diferentes tipos de nanomateriales funcionalizados, polímeros hidrofílicos y/o compuestos hidrofóbicos que comprende las siguientes etapas:

10

- Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con polímeros hidrofílicos,
- Funcionalización de material de carbonoso con compuestos hidrofílicos (polímeros neutros, polímeros catiónicos o nanopartículas funcionalizadas con polímeros neutros),

15

- Recubrimiento de un soporte polimérico o malla metálica de manera de obtener una membrana para ser usado en procesos de separación y
- Remoción de agua y aceite, así como tratamiento de aguas de aguas contaminadas con grasas y aceites.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe un proceso o método obtención de óxidos de membranas hidrofílicas/oleofóbicas, y su producto obtenido, los cuales pueden ser usados para la separación de aceite y agua o tratamiento de aguas conteniendo grasas y aceites producidas por diferentes tipos de industrias.

Para efectos de la presente invención se da claridad sobre algunos términos:

El término “**óxido de grafeno**” hace referencia a un material obtenido por un proceso de oxidación y exfoliación química sonoquímica a partir de escamas de carbón grafito.

El término “**óxido de asfalteno**” describe a un compuesto químico que es producto de un proceso de oxidación química de asfalteno.

El término “**óxido de coque**” describe a un compuesto químico que es producto de un proceso de oxidación química de coque.

El término “**polímero**” hace referencia una macromolécula compuesta por un monómero (homo) o diferentes monómeros (hetero) que se repiten a lo largo de una cadena y que posee generalmente un PM > 1 kDa.

El término “**nanopartícula**” describe una partícula que posee un tamaño menor a 100 nm en alguna de sus 3 dimensiones o en todas ellas.

El término “**funcionalización**” hace referencia a un procedimiento de modificación fisicoquímica covalente o no co-valente de un material, partícula o compuesto con otro material, nanopartícula o compuesto (ej. Molécula, polímero) que altera alguna de sus propiedades (por ej. Un material hidrofílico se hace hidrofóbico)

El término “**membrana**” hace referencia a una estructura de material usada para separar o filtrar un material basado en sus propiedades fisicoquímicas. De forma específica pretende significar a un material que es capaz de llevar a cabo la separación de partículas con diferentes propiedades físicas o químicas (ej. hidrofílicas o oleofóbicas).

La presente invención está relacionada con un proceso o método para la fabricación de una membrana que permite la separación de agua y aceite que comprende las siguientes etapas:

- a. Síntesis de: Nanopartículas de SiO₂ puras o recubiertas con polietilenglicol (PEG), Nanopartículas de TiO₂, Nanopartículas de SiO₂ recubiertas de TiO₂ y Nanotubos de TiO₂.
- b. Obtención de materiales basados en carbono funcionalizados mediante modificación de un óxido de material carbonoso por:
 - (i) activación con EDC y conjugación covalente de polímeros hidrofílicos (polietilenimina (PEI), polietilenglicol (PEG))
 - (ii) polimerización *in situ* de poliacrilato (PAA)
 - (iii) conjugación con nanopartículas de SiO₂ recubiertas con PEG, TiO₂ y Nanotubos de TiO₂

- 5 c. Obtención de membrana hidrofílica/oleofóbica por recubrimiento de una malla metálica o una membrana polimérica con capas de materiales de: materiales compuestos funcionalizados, con polímeros iónicos y nanopartículas puras o materiales basados en carbono modificadas con los diferentes compuestos hidrofílicos propuestos sobre un soporte
- 10 polimérico o malla metálica.
- d. Pruebas de separación de aceite/agua y remoción de aceite desde aguas contaminadas con aceite.

SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Síntesis de nanopartículas de SiO₂

La etapa de síntesis de nanopartículas de SiO₂ se lleva a cabo mediante la técnica de sol-gel. Para ello se prepara una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (25 °C) de manera de obtener concentraciones de agua en rangos de 1-3 M, amoníaco de 0.25-1.0 M y etanol de

20 1.5-2 M. La solución se agita en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Luego se adiciona de forma lenta tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una concentración final en rangos de 0.1-0.5 M, y se deja bajo agitación constante a 500-1000 rpm por 3-5 horas. Al finalizar se centrifuga a 100000 rpm por 10 min y lava el material obtenido con etanol por al menos 3-5 veces (3X-5X). El producto

25 sólido se obtiene secando en horno a 70-80°C por 48-72 horas y poseriormen calcinando en horno a 600°C por 3-5 horas.

Síntesis de nanopartículas de TiO₂

En la etapa de síntesis de nanopartículas de TiO₂ (NT-TiO₂), se prepara una dispersión coloidal 10-20 mg/mL de nanopartículas de TiO₂ P25 en una solución de

30 hidróxido de sodio 10M. La suspensión se agita a 1000 rpm durante 2-4 horas y mantiene en reposo por 24 horas más. A continuación, la dispersión resultante se somete a un proceso térmico en reactor de autoclave por 24-72 horas a 110°C. El producto obtenido se separa del sobrenadante de la solución de NaOH por centrifugación a 10000 rpm durante 10-20 min, y re-dispersa en HCl 0,1M y por 3-6

35 horas. Luego, la suspensión se centrifuga a 10000 rpm por 10-15 min y lava con agua tipo I hasta alcanzar el pH del agua (5-6). Finalmente, la muestra se seca en horno a vacío a 70-80°C por 24-48 horas.

Etapas de síntesis de nanopartículas SiO₂ recubiertas con TiO₂

En la etapa de síntesis de nanopartículas de SiO₂ recubiertas de TiO₂ (SiO₂@TiO₂)

40 se prepara una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (25 °C) de manera de obtener concentraciones de agua en rangos de 1-3 M, amoníaco de 0.25-1.0 M y etanol de 1.5-2 M. La solución se agita en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Luego se adiciona de forma lenta tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una

45 concentración final en rangos de 0.1-0.5 M. A continuación, se agrega isopropóxido de titanio (IV) para alcanzar una concentración de 0.1-0.15M y se deja bajo agitación ultrasónica (4W, 10 kHz) por 1-4 horas más. Al finalizar se centrifuga a 100000 rpm por 10 min y lava el material obtenido con etanol por al menos 3-5 veces (3X-5X). El producto sólido se obtiene secando en horno a 70-80°C por 48-72 horas y calcina

50 posteriormente a 600°C por 3-5 horas.

5 ***Etapas de síntesis de nanopartículas SiO₂ recubiertas con PEG***

En el proceso de invención, la síntesis y funcionalización de nanopartículas de SiO₂ puras y recubiertas con PEG se lleva a cabo mediante la técnica de sol-gel. Para ello se prepara una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (25 °C) de manera de obtener concentraciones de agua en rangos de 1-3 M y Amoníaco de 0.25-1.0 M y etanol de 1.5-2 M. La solución se agita en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Luego se adiciona de forma lenta tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una concentración final en rangos de 0.1-0.5 M. Posteriormente, se añade poli-etilenglicol de 400 Da (PEG400) para una relación molar en rangos de 1:2 a 1:10 de TEOS:PEG400 bajo agitación sonoquímica dada por ultrasonido (4W, 10 kHz) por 1-4 horas. Posteriormente, se centrifuga a 12000 rpm por 20 min y se lavó con agua hasta obtener pH 7-8. El producto centrifugado se dispersa en agua en baño de ultrasonido (4 W, 10 kHz) por 30-60 min y seca en horno de aire a 80 °C por 12-24 h.

20 ***FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES BASADOS EN CARBONO CON COMPUESTOS HIDROFÍLICOS***

Etapas de funcionalización del óxido de material carbonoso con polímeros hidrofílicos

En la etapa de funcionalización del óxido de material carbonoso con polímeros hidrofílicos se dispersa el material carbonoso oxidado (por ej. óxido de grafeno, óxido de coque, óxido de asfalteno) a una concentración de 2-5 mg/mL en agua desionizada mediante agitación con punta ultrasónica a 20 kHz, 10 W por un período de 1h a temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, se añaden diferentes rangos del reactivo 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) para obtener una concentración final en la mezcla de reacción de 4-20 mg/mL y se deja reaccionar por 24 h bajo agitación constante a 500-1000 rpm. A continuación, dependiendo del polímero con el cual se quiera activar, se añaden al material carbonos oxidado y activado con EDC: (a) Polietilenimina de rangos de 2-25 kDa (PEI, 2-25 kDa), (b) polietilen glicol de 3450 Da (PEG 3450) todos a una concentración final de en rangos 1-20 mg/mL en mezcla de reacción. Luego se deja bajo agitación magnética a 500-1000 rpm por 24-36 h a temperatura ambiente (25 °C). A continuación, al finalizar el proceso de funcionalización covalente, se centrifuga la solución resultante a 10000 rpm a 10 °C y lava varias veces (3-5X) con agua destilada. Finalmente, se seca el material de carbono funcionalizado mediante liofilización en un liofilizador a presión reducida durante 24-48 h.

Etapas de funcionalización de óxido de material carbonoso por polimerización in situ con poliacrilato (PAA)

En la etapa funcionalización de óxido de material carbonoso por polimerización *in situ* con poliacrilato (PAA) se lleva cabo la dispersión de 2-5 mg/mL del material carbonoso oxidado en agua desionizada mediante agitación con punta ultrasónica a 20 kHz, 10 W por un período de 1h a temperatura ambiente (25 °C). A continuación, se añade el monómero ácido acrílico (AA) para alcanzar una concentración de 0.5-1.0 M y una solución de 5-20 mg/mL de una mezcla de (NaHSO₃):(NH₄)S₂O₈ (razón molar 1:1) para llevar a cabo la polimerización *in situ* bajo condiciones de 55-70 °C en atmósfera de nitrógeno. La reacción se lleva a

5 cabo de 4-8 h, posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se añade agua tipo I al sólido precipitado y se deja en agitación por 12-24 h a una temperatura de 40°C. Finalmente, el producto se precipita con etanol 98% (v/v) y se separa por centrifugación se centrifuga la solución resultante a 10000 rpm a 10 °C y lava varias veces (3-5X) con agua destilada. Finalmente, se seca el material de carbono funcionalizado mediante liofilización en un liofilizador a presión reducida durante 24-48 h.

Etapla funcionalización de óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO₂,

15 En la etapa funcionalización de óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO₂, se dispersa el material carbonoso oxidado a una concentración de 2-5 mg/mL en una mezcla de volumen etanol: agua (EtOH:H₂O) de (32:1) mediante agitación en baño de ultrasonido a 20 kHz a temperatura ambiente (25 °C), 10 W de potencia por un período de 30-60 min a temperatura ambiente (25 °C). A continuación, se añade a NH₄OH (28-30%) y a continuación TEOS para obtener una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (25 °C), de forma tal que se alcancen concentraciones de agua en rangos de 1-3 M y Amoníaco de 0.25-1.0 M y etanol de 1.5-2 M. La solución se agita en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Luego se adiciona de forma lenta tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una concentración final en rangos de 0.1-0.5 M. Posteriormente, la reacción de funcionalización del material carbonoso se deja bajo agitación en baño de ultrasonido a 20 kHz, potencia de 5 W por 2-4 horas. Después de este proceso de síntesis, se centrifuga a 10000 rpm a 8-10 °C y se lava el sedimento obtenido con etanol 3-5 veces (3-5X) y con agua desionizada 2 veces (2X) hasta alcanzar el pH del agua (5-6) desionizada. Finalmente, se seca el material de carbono funcionalizado mediante liofilización en un liofilizador a presión reducida durante 24-48 h.

METODOLOGÍA DE OBTENCIÓN DE MEMBRANA HIDROFÍLICA/OLEOFÓBICA POR RECUBRIMIENTO

40 En la etapa de obtención de membrana hidrofílica/oleofóbica por recubrimiento de un soporte de malla metálica o una membrana polimérica. La membrana se fabrica a través de recubrimiento con un material compuesto hidrofílico/oleofóbico (Ver **Figura 1**). En la metodología de recubrimiento con un material compuesto hidrofílico/oleofóbico se preparan: dispersiones acuosas o etanólicas de materiales basados en carbono funcionalizados (óxido de grafeno, óxido de asfalteno u óxido de coque) recubierto con nanopartículas (SiO₂, SiO₂-PEG-TiO₂, SiO₂-TiO₂, y nanotubos de TiO₂) en concentraciones de 2-5 mg/mL usando una ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante al menos 30 min; óxido de grafeno funcionalizado con polímeros hidrofílicos (PEI, Poliacrilato, PEG) en concentraciones de 5-10 mg/mL usando una sonda ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante al menos 1 h. A continuación, se depositan una capa de los materiales al menos en ciclos de 10 veces (10X) de inmersión de las mallas las dispersiones respectivas, o por pistola de aerosol (aerógrafo) operada con aire comprimido a 10 cm de distancia de la malla metálica (> malla 200-400) o polimérica (polisulfona, poliestireno, nylon)

- 5 de tamaño de poro de >0.45 micras en condiciones de temperatura ambiente. Finalmente, se secan con aire de nitrógeno a temperatura ambiente, y posteriormente a 40 °C por 5-8 h.

10 **PRUEBAS DE SEPARACIÓN DE ACEITE/AGUA Y REMOCIÓN DE ACEITE DESDE AGUAS CONTAMINADAS CON ACEITE.**

En la etapa de separación aceite/agua se filtran en las membranas muestras de agua con aceite (hexadecano) o mezclas de agua con crudo emulsificado o muestras de aguas contaminadas con aceites de diferentes industrias. Las muestras de agua con aceite y crudo emulsificado se preparan agregando 0.05-0.5 g de
15 hexadecano o crudo a un recipiente que contiene 1000 mL de agua o salmuera para obtener una solución de 50-500 ppm. A continuación, se agita a 13000-15000 rpm por 15-20 min usando un mezclador Ultra Turraz (Model-R-25) a temperatura ambiente. Las pruebas de filtración con membrana se llevan a cabo en un sistema de filtración convencional usando una bomba para facilitar el flujo del líquido emulsificado (ya sea con crudo o hexadecano) y una presión constante (en rangos
20 de 0.020-0.1 MPa) sobre la membrana filtrante, determinando la velocidad de filtración de agua, flux de agua y contenido de grasas y aceite (G&A) en el agua filtrada. El flux de agua, F (en $L/m^2 \cdot h$) se calcula usando la ecuación (1), donde V (en L) es el volumen de filtrado, A (en m^2) es el área efectiva de la membrana y Δt
25 es el tiempo de filtración.

$$\text{Flux (L/m}^2\cdot\text{h)} = V / A \cdot \Delta t \quad \text{Ecuación (1)}$$

Además, se determina el porcentaje de retención de membrana, R (en %) usando la ecuación (2), donde C_0 y C_1 (en ppm) son los contenidos de grasas y aceite en la
30 emulsión y en el agua filtrada (permeado), respectivamente.

$$R (\%) = [(C_0 - C_1) / C_0] \cdot 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

La concentración de grasas y aceites, en el agua emulsionada de entrada y el agua de salida de permeado, midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu, Japón) a 420 nm y comparándola con una curva de calibración. La
35 determinación de grasas y aceites (G&A) se hizo mediante una extracción líquido-líquido utilizando una relación de Varsol a Agua emulsionada con crudo de 1/10 (v/v).

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1. Síntesis de Nanopartículas de SiO₂ recubiertas con PEG. En una reacción típica, en un balón de 500 mL se prepara una solución etanólica de 100 mL que contenía una concentración de agua 2 M y amoníaco 0.5 M. La solución se pone en agitación magnética a 500 rpm a temperatura de 25 °C. A continuación, se adiciona por goteo TEOS para alcanzar una concentración final de 0.3 M. Posteriormente, se añadieron lentamente polietilenglicol 400 Da para alcanzar una relación molar 1:4 de TEOS:PEG-400. Las condiciones de reacción se mantuvieron bajo agitación magnética se mantuvieron por 4 horas. Posteriormente, se centrifuga a 12000 rpm por 20 min y 10°C, y se lava con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 6-7. Finalmente, el nanomaterial centrifugado se dispersa en agua en baño de ultrasonido por 1 hora y se seca en horno de aire a 80 °C por al menos 12 h. Las nanopartículas de SiO₂ recubiertas con PEG obtenidas caracterizan por FTIR en un equipo FTIR (Bruker),

Ejemplo 2. Caracterización de Nanopartículas de SiO₂ recubiertas con PEG. El espectro infrarrojo obtenido para las nanopartículas de SiO₂-PEG se muestra en la **Figura 2A**, el cual se compara con el obtenido para las nanopartículas de SiO₂ sin funcionalizar. Se puede observar que en la región de 500 a 1300 cm⁻¹ ambos presentan las mismas bandas vibracionales características de las nanopartículas de sílice, la banda en 1060 cm⁻¹ que corresponden a la vibración de tensión asimétrica Si-O-Si, 930 y 800 cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones de flexión y tensión asimétrico del enlace Si-OH. Para el caso de las nanopartículas funcionalizadas aparecen nuevas bandas atribuidas a la presencia del polietilenglicol, como la observada en 1710 cm⁻¹ que se atribuye a la vibración de tensión del grupo C-O y en 2890 cm⁻¹ asociada a vibraciones de tensión del enlace C-H proveniente de la presencia de los grupos CH₂, esto indicaría la funcionalización de las nanopartículas de sílice. Además, se caracterizaron por TGA y microscopía SEM, donde es posible observar que las nanopartículas de SiO₂-PEG presentan una mayor pérdida de masa comparado con las de SiO₂, esto debido a la descomposición del PEG 400 observada a partir de los 300 °C, lo cual demuestra su funcionalización (Ver **Figura 2B**). Además, por microscopía SEM las nanopartículas poseen una distribución de tamaños en torno 100 nm, lo cual indica una síntesis satisfactoria de las nanopartículas funcionalizadas con PEG (Ver **Figura 2C**).

Ejemplo 3. Funcionalización de óxido grafeno (OG) por activación con EDC y conjugación (polietilenimina (PEI)). En una síntesis típica de este nanomaterial funcionalizado, se dispersa óxido de grafeno a una concentración de 2-5 mg/mL en agua desionizada mediante agitación con punta ultrasónica a 20 kHz, 10 W por un período de 1h a temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, se añaden diferentes rangos del reactivo 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) para obtener una concentración final en la mezcla de reacción de 5 mg/mL y se deja reaccionar por 24 h bajo agitación constante a 500-1000 rpm. A continuación, dependiendo del polímero con el cual se quiera activar, se añade Polietilenimina de rangos de 25 kDa (PEI, 2-25 kDa), a una concentración final de en rangos 5 mg/mL en mezcla de reacción. Luego se deja bajo agitación magnética a 500-1000 rpm por 24-36 h a temperatura ambiente (25 °C). A continuación, al finalizar el proceso de funcionalización covalente, se centrifuga la solución resultante a 10000 rpm a 10 °C y lava varias veces (3-5X) con agua destilada. Finalmente, se seca el material de

- 5 carbono funcionalizado mediante liofilización en un liofilizador a presión reducida durante 24-48 h. El material funcionalizado se caracterizó por diferentes técnicas.

Ejemplo 4. Caracterización de material funcionalizado de OG-PEI. En la **Figura 3A** se presenta el IR del producto OG-PEI. En el producto funcionalizado permanece la banda de la banda de tensión OH a 3265 cm^{-1} del OG, pero aparecen dos nuevos picos en 2826 cm^{-1} y 2930 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de los enlaces C-H de las cadenas del PEI. Por otro lado, debido a la adición de polímero (PEI), la mayoría de los grupos carbonilo de los ácidos carboxílicos se han convertido en carbonilos de amidas, esto da como resultado la desaparición del pico 1760 cm^{-1} y una formación de una nueva banda alrededor de 1615 cm^{-1} que representa el enlace O=C-NH. Adicionalmente, debido a la introducción de PEI, también se observaron nuevas bandas a 1429 cm^{-1} (vibración de estiramiento C-N) y 1576 cm^{-1} (vibración de flexión N-H). Los otros picos observados alrededor de 750 , 1052 cm^{-1} se atribuyen a la curvatura NH-CH₂ y estiramiento C-N, respectivamente. Para el OG-PEI, la ausencia del pico de epoxi CO a 1221 cm^{-1} y la presencia del pico de CN a 1350 cm^{-1} indican la eliminación de los grupos epoxi y la incorporación exitosa de PEI en las hojas de GO. Igualmente, que la vibración de estiramiento C=O a 1733 cm^{-1} desaparezca por completo, así como el pico a 1397 cm^{-1} , indica que las moléculas de PEI redujeron el GO ligeramente. En la **Figura 3B** se muestra el análisis SEM del OG funcionalizado con PEI, el cual revela una estructura de partículas de naturaleza laminar, con bordes irregulares, de estructura no organizada y tamaños entre 8-81 nm, siendo los tamaños más frecuentes entre 21-30 nm. Algunas zonas de OG funcionalizado con PEI se ven recubiertas por una capa de aspecto translúcido de anchos promedio en torno a 1 nm. Estas unidades se disponen de manera desordenada conformando un material de aspecto plegado y en fibroso en los bordes. Además, se muestran aglomeraciones de capas de óxido de grafeno donde se observan pequeñas venas en la superficie del material carbonado y ramificaciones y cadenas que pueden atribuirse al PEI. Las imágenes revelan las microestructuras porosas de los geles de GO/PEI liofilizados, lo que sugiere que las hojas de GO estaban reticuladas en las redes de PEI porosas. En la **Figura 3C** se observa la caracterización por espectroscopía Raman tanto del OG como el OG-PEI. Para el caso OG se visualizan las bandas características (Banda D) a 1350 cm^{-1} , relacionada con la presencia de defectos de orbitales sp^3 de grupos funcionales en la red de carbonos, y la banda cristalina (Banda G) a 1580 cm^{-1} , correspondientes con los planos de vibración de los Carbonos- sp^2 , mientras que para GO-PEI es posible observar un fuerte incremento en la banda D, lo cual es consecuente con lo esperado ya que se han incrementado los defectos estructurales en las capas de óxido de grafeno producto de la modificación del material con polietilenimina, lo cual confirma que el OG es funcionalizado con PEI.

Ejemplo 5. Obtención de Material compuesto de óxido de grafeno (OG) funcionalizado con poliacrilato. En una obtención típica de este material compuesto, se prepara una solución de 5 mg/mL de OG en agua desionizada mediante agitación con punta ultrasónica a 20 kHz, 10 W por un período de 1h a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). A continuación, se añade el monómero ácido acrílico (AA) para alcanzar una concentración de 0.75 M y una solución de 15 mg/mL de una mezcla de $(\text{NaHSO}_3):(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (razón molar 1:1) para llevar a cabo la polimerización *in situ* bajo condiciones de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno. La reacción se lleva a cabo durante 6 h, y a continuación se deja enfriar a temperatura

ambiente. Posteriormente, se añade agua tipo I al sólido precipitado y se deja en agitación por 18 h a una temperatura de 40°C. Finalmente, el producto se precipita con etanol 98% (v/v) y se separa por centrifugación se centrifuga la solución resultante a 10000 rpm a 10 °C y lava varias veces (3X) con agua destilada. Finalmente, se seca el material de carbono funcionalizado mediante liofilización en un liofilizador a presión reducida durante 24 h.

Ejemplo 6. Caracterización de material compuesto de óxido de grafeno (OG) funcionalizado con poliacrilato (GO-PAA).

En la **Figura 4A** se presenta el análisis IR del producto GO-PAA. En este caso, se observa el espectro del hidrogel GO-PAA es generalmente similar al de PAA, lo que indica que la mayoría de los monómeros fueron polimerizados, y la concentración relativa de GO en el hidrogel fue baja, con una adsorción fuerte y amplia ubicada a 3408 cm^{-1} podría atribuirse al enlace N-H. La vibración de estiramiento CH_2 se presenta en 2932 y 2955 cm^{-1} , y su vibración de flexión aparece en 1448 cm^{-1} . El espectro de hidrogel GO-PAA muestra claramente nuevos picos a 1044 y 1095 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de CO de un PAA de unión a éter no simétrico (R-OR') y la hoja de GO. La intensidad del pico a 1701 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=O del ácido carboxílico en el hidrogel GO / PAA. Los picos a 1223 y 1164 cm^{-1} se atribuyen al acoplamiento en el plano de la flexión O-H y el estiramiento C-O de los grupos carboxílicos vecinos, respectivamente. En la **Figura 4B** se pueden ver las microfotografías del análisis SEM. El análisis detallado permitió identificar que la unidad corresponde a partículas de naturaleza laminar, con bordes irregulares, de estructura no organizada, de composición orgánica y tamaños entre 5-100 nm, siendo los tamaños más frecuentes entre 31-50 nm. Comparado con el óxido de grafeno (GO) se puede destacar que en esta muestra en varias zonas se presenta una superficie continua con aspecto de ondas y frecuente presencia de partículas subredondeadas, solas o agrupadas, adheridas al material más abundante, también de composición orgánica. Estas esferas presentan diámetros principalmente en el rango de 5,1-10 μm , encontrando en algunos casos que su parte interna está constituida por agrupaciones de esferas con aspecto de racimos, con tamaños entre 40nm-60nm. Todo el material se dispone con aspecto plegado y plano. En la **figura 4B** se observan formas de red similar a como se forman los polímeros, lo que sugiere que el polímero se formó correctamente sobre las hojas de óxido de grafeno. Además, se muestra que se encuentran tamaños de especies en orden de micras, lo que concuerda con la formación de polímero de alto peso molecular y cadenas largas. En la figura 71 (d) se observa el espectro EDS donde se observa que los elementos principales encontrados son el C y el O, recordando que tanto el ácido poliacrílico y el óxido de grafeno solo contienen carbono y oxígeno en su estructura química. El pequeño pico de azufre se observa debido a los remanentes del tratamiento con ácido sulfúrico al sintetizar el GO. Parece entonces, que después de la adición de ácido acrílico, se forman estructuras de red porosas elípticas plegadas. Finalmente, en la **Figura 4C** se observa la caracterización por espectroscopía Raman del OG-PAA. Es posible observar un fuerte incremento en la banda D a 1350 cm^{-1} , lo cual indica un incremento los defectos estructurales en las capas de óxido de grafeno, producto de la formación del material compuesto.

Ejemplo 7. Obtención de membrana basada en OG-PEI de malla metálica de acero inoxidable hidrofílica/oleofóbica. Inicialmente se preparan una dispersión acuosa o etanólica de óxido de grafeno funcionalizado con PEI (OG-PEI) en

5 concentraciones de 5-10 mg/mL usando una sonda ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante al menos 1 h. A continuación, se depositan una capa OG-PEI al menos en ciclos de 10 veces (10X) por pistola de aerosol (aerógrafo) operada con aire comprimido a 10 cm de distancia de la malla metálica (> malla 200-400). Finalmente, se secan con aire de nitrógeno a temperatura ambiente, y
 10 posteriormente a 40 °C por 5-10 h. Una vez obtenida la membrana hidrofílica/oleofóbica, se caracteriza por SEM (Ver **Figura 5A**). En el análisis SEM muestra que las fibras de la malla tienen un recubrimiento de aspecto heterogéneo, el cual en el análisis detallado se puede identificar que la unidad corresponde a partículas de naturaleza laminar, con bordes irregulares, de estructura no
 15 organizada y tamaños entre 6-90 nm, siendo los tamaños más frecuentes entre 31-40 nm. A continuación, se realiza la medición del ángulo de contacto de una gota de agua destilada o aceite (hexadecano) sobre la superficie de la membrana cubierta con el OG-PEI a una temperatura de 23 ± 2 °C usando un microscopio Hirox de acuerdo con la Norma ASTM, 2013, Designation: D7334-08. La malla
 20 recubierta con OG-PEI se dispone en el instrumento y se determina el ángulo de contacto de 10-20 µL de volumen de la gota correspondiente (agua o aceite). En la **Figura 5B** se observa que el ángulo de contacto obtenido para la gota de aceite fue de 124.55° mientras que para el agua de 23.08°, lo cual demuestra que el material es hidrofílico/olefóbico.

25

Ejemplo 8. Pruebas de Eficiencia Remoción de G&A en aguas emulsionadas con crudo usando membranas de tipo hidrofílica/oleofóbica.

Inicialmente, se preparan muestras de agua con crudo emulsificado. Para ello se
 30 añade en un recipiente se agregan 0.05-0.5 g de crudo a un recipiente conteniendo 1000 mL de salmuera para obtener una solución de 50-500 ppm. A continuación, se agita a 13000 rpm por 20 min usando un mezclador Ultra Turraz (Model-R-25) a temperatura ambiente. A continuación, se llevan a cabo las pruebas de filtración con membrana se llevan a cabo en un sistema de filtración convencional usando bomba
 35 para facilitar el flujo del líquido emulsificado con crudo y una presión constante (en rangos de 0.020-0.1 MPa) sobre la membrana filtrante, determinando la velocidad de filtración de agua, flux de agua y contenido de grasas y aceite (G&A) en el agua filtrada. El flux de agua, F (en $L/m^2 \cdot h$) se calcula usando la ecuación (1), donde V (en L) es el volumen de filtrado, A (en m^2) es el área efectiva de la membrana y Δt
 40 es el tiempo de filtración.

$$\text{Flux (L/m}^2 \cdot \text{h)} = V / A \cdot \Delta t \quad \text{Ecuación (1)}$$

Además, se determina el porcentaje de retención de membrana, R (en %) usando la ecuación (2), donde C_0 y C_1 (en ppm) son los contenidos de grasas y aceite en la emulsión y en el agua filtrada (permeado), respectivamente.

$$R (\%) = [(C_0 - C_1) / C_0] \cdot 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

La concentración de grasas y aceites, en el agua emulsionada de entrada y el agua de salida de permeado, midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu, Japón) a 420 nm y comparándola con una curva de calibración. La determinación de grasas y aceites (G&A) se hizo mediante una extracción líquido-líquido utilizando una relación de Varsol a Agua emulsionada con crudo de 1/10
 50 (v/v).

- 5 En la **Tabla 1** se muestran los resultados de eficiencia de remoción de G&A en
aguas conteniendo 50 ppm de G&A en diferentes tipos de membranas de tipo
hidrofílica/oleofóbica. En ella se observa que con estas membranas de malla de
acero inoxidable recubiertas con diferentes tipos de materiales basados en carbono
fue posible remover entre 87 y 95% del aceite en dos ciclos de remoción, con valores
10 de Flux en rangos de 566 a 822 (en $L/m^2 \cdot h$), siendo las membranas basadas en
OG-PEI las de mejor funcionamiento para remoción de G&A.

5

REFERENCIAS

- Al-Ghouti, M.A., Al-Kaabi, M.A., Ashfaq, M.Y, and Adel Da'na, D. (2011) Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 222-239.
- Ahmadun, F.R., Pendashteh, A., Abdullah, L.C., et al. (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.* 170 (2–3), 530-551.
- Aljuboury, D.A.D.A., Palaniandy, P., Abdul Aziz, H.B. and Feroz, S. (2017) Treatment of petroleum Journal Pre-proof Journal Pre-proof 49 wastewater by conventional and new technologies - A review. *Glob Nest J*, 19, 439-452.
- Akinpelu, A.A., Ali, M.E., Johan, M.R., et al. (2018) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Extraction and Removal from Wastewater by Carbon Nanotubes: A Review of the Current Technologies, Challenges and Prospects. *Process Saf Environ Prot*, 122, 68-82.
- Baruah, A., Chaudhary, V., Malik, R. and Tomer, V.K. (2019) Nanotechnology Based Solutions for Wastewater Treatment. Elsevier Inc.
- Cheremisinoff, N.P. and Rosenfeld, P. (2009) The petroleum industry. *Handb. Pollut. Prev. Clean. Prod. - Best Pract. Pet. Ind.*, Elsevier; p. 1–97.
- Chu, Z., Feng, Y. and Seeger, S. (2015) Oil/water separation with selective superantwetting/superwetting surface materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2328-2338.
- Dalane, K., Dai, Z., Mogseth, G., et al. (2017) Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: a review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 39, 101-117.
- Estrada, J. and Bhamidimarri, R. (2016) A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing. *Fuel*, 182, 292–303
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. et al. (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J. Hazard. Mater.* 170 (2–3) 530-551.
- Gregory, K., Vidic, R. and Dzombak, D. (2011) Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing. *Elements*, 7(3), 181-186.
- Hu, G., Li, J. and Zeng, G. (2013) Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *J Hazard Mater.*, 261, 470-490.
- Jafarinejad, S. (2017) Pollutions and Wastes from the Petroleum Industry. *Pet. Waste Treat. Pollut. Control*, Elsevier; p. 19-83.
- Jassby, D., Cath., T.Y. and Buisson, H. (2018). The role of nanotechnology in industrial water treatment. *Nature Nanotech.*, 13, 670–672.
- Jiang, T., Guo, Z. and Liu, W. (2015) Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications, *J. Mater. Chem. A*, 3, 1811-1827.

- 5 Kota, A.K., Kwon, G., Choi, W., Mabry, J.M. and Tuteja, A. (2012) Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation, *Nat. Commun.* 3, 1025.
- 10 Lee, C.H., Johnson, N., Drelich, J. and Yap, Y.K. (2011) The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water–oil filtration, *Carbon* 49, 669-676.
- 15 Li, J., Kang, R., Tang, X. et al. (2016) Superhydrophobic meshes that can repel hot water and strong corrosive liquids used for efficient gravity driven oil/water separation. *Nanoscale*, 8, 7638-7645.
- 20 Li, F., Wu, X., Wu, J., et al., (2008) Kinetic study of adsorption of oil from oilfield produced water using modified porous ceramics filtration Media in Column Mode. The International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering 2745–2748.
- 25 Li, H.N., Yang, J. and Xu, Z.K. (2020) Hollow fiber membranes with Janus surfaces for continuous deemulsification and separation of oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 602, 117964.
- 30 Lu, H., Wang, J., Stoller, M., et al. (2016) An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2016, Article ID 4964828, 10 pages.
- 35 Liu, Y., Lu, H., Li, Y., et al. (2021) A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. *Science of the Total Environment*, 775, 145485.
- Shi, L., Lei, Y., Huang, J., et al. (2019) Ultrafiltration of oil-in-water emulsions using ceramic membrane: roles played by stabilized surfactants. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 583, 123948.
- 40 Srinivasan, T. and Viraghavan, T. (2008) Removal of oil by walnut shell media. *Biores. Technol.*, 99 (17), 8217-8220.
- 45 Tanudjaja, H.J., Hejase, C.A., Tarabara, V.V., et al. (2019) Membrane-based separation for oily wastewater: a practical perspective. *Water Res.* 156, 347-365.
- Wang, Y. and Gong, X. (2017) Special oleophobic and hydrophilic surfaces: approaches, mechanisms and applications. *J. Mater. Chem. A*, 5, 3759-3773.
- 50 Wang, L., Zhang, J., Wang, S., Yu, J., Hu, W. and Jiao, F. (2020) Preparation of a polystyrene-based super-hydrophilic mesh and evaluation of its oil/water separation performance. *Journal of Membrane Science*, 597, 117747.
- 55 Wen, L., Tian, Y. and Jiang, L. (2015) Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 3387-3399.
- Xu, Z.G., Zhao, Y., Wang, H.X., Wang, X.G. and Lin, T. (2015) A superamphiphobic coating with an ammonia-triggered transition to superhydrophilic and superoleophobic for oil-water separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 4527-4530.
- Xue, Z.X., Cao, Y.Z., Liu, N. et al. (2014) Special wettable materials for oil/water separation, *J. Mater. Chem. A*, 2, 2445-2460.

- 5 Yang, Y., Tong, Z., Ngai, T. and Wang, C. (2014a) Nitrogen-rich and fire-resistant carbon aerogels for the removal of oil contaminants from water, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 6351–6360.
- 10 Yang, J., Song, H., Yan, X. et al. (2014b) Superhydrophilic and superoleophobic chitosan-based nanocomposite coatings for oil/water separation, *Cellulose* 21, 1851–1857.
- 15 Yang, J., Zhang, Z., Xu, X. et al. (2012) Superhydrophilic/superoleophobic coatings, *J. Mater. Chem.* 22, 2834-2837.
- 20 Yang, J., Yin, L.T., Tang, H., Song, H.J., Gao, X.N., Liang, K., and Li, C.S. (2015) Polyelectrolyte fluorosurfactant complex-based meshes with superhydrophilicity and superoleophobicity for oil/water separation, *Chem. Eng. J.* 268, 245-250.
- 25 Yuan, T., Meng, J.Q., Hao, T.Y., Wang, Z.H., and Zhang, Y.F. (2015) A scalable method toward superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes for effective oil/water emulsion separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 14896-14904.
- Zhou, S., Hao, G., Zhou, X. et al. (2016) One-pot synthesis of robust superhydrophobic, functionalized graphene/polyurethane sponge for effective continuous oil–water separation, *Chem. Eng. J.* 302, 155-162.