De: Direccion Nuevas Creaciones <dirnuecreaciones@sic.gov.co>
Enviado el: martes, 10 de diciembre de 2024 11:46 a. m.
Para: Contactenos Sticker Digital
CC: Johan Sebastian Garcia Osorio
Asunto: RV: Respuesta requerimiento de fondo_NC2021/0016460
Datos adjuntos: RESPUESTA REQUERIMIENTO DE FONDO_MEMBRANAS HIDROFILICAS_V4.pdf; Reivindicaciones ajustadas.pdf; Descripción ajustada.pdf; Indisponiblidad herramienta 9 diciembre.pdf

Buenas tardes, por favor radicar por el SIPI.

Mil gracias.

Superintendencia de Industria y Comercio
Radicado: NC2021/0016460 **Folios :**27
Dependencia:2020 **Fecha:**10/12/2024 2:59:58
Tipo aplicación: Complemento de Informacion

Superintendencia de Industria y Comercio

Dirección de Nuevas Creaciones

dirnuecreaciones@sic.gov.co

Tel. 57-1-5870000 ext. 30101

Carrera 13 No. 27-00 Piso #
Bogotá, Colombia

https://www.sic.gov.co

De: Edgar Nicolas Ramirez Cruz <edgar.ramirez@ecopetrol.com.co>
Enviado: lunes, 9 de diciembre de 2024 22:04
Para: Direccion Nuevas Creaciones <dirnuecreaciones@sic.gov.co>
Cc: Contactenos Sticker Digital <contactenos@sic.gov.co>
Asunto: RV: Respuesta requerimiento de fondo_NC2021/0016460

Cordial saludo señores:

Atentamente nos permitimos informar que a esta fecha y hora (9 de diciembre de 2024: 9:06 pm) ha sido difícil ingresar a la plataforma de SIPI de la SIC, como se evidencia en el archivo pdf adjunto. Por tal motivo no se ha podido ingresar a dicha plataforma para dar respuesta al requerimiento de fondo de la solicitud de patente: NC2021/0016460 - *MEMBRANA HIDROFÍLICA/OLEOFÓBICA PARA SEPARACIÓN Y REMOCIÓN DE GRASA Y ACEITES EN MATRICES ACUOSAS*". Por varias plataformas Google Chrome, Microsoft Edge y Firefox no ha sido posible ingresar a la plataforma SIPI.

Si bien este no es el medio para dar respuesta a los requerimientos de fondo, nos permitimos adjuntar la respuesta al requerimiento del expediente de la referencia, el capítulo de reivindicaciones ajustadas y el capítulo descriptivo ajustado, debido a lo expuesto en este correo.

Gracias de antemano por la comprensión.

Cordialmente,

EDGAR NICOLÁS RAMÍREZ CRUZ
Ing. Químico – M. Sc. Ing. Química - Master Propiedad Intelectual
Líder Propiedad Intelectual
Instituto Colombiano del Petroleo y Energías de la Transición ICPET
VICEPRESIDENCIA DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN
Bogotá D.C. – Colombia - Cel. 3143100063

Este mensaje puede contener información de tipo personal, clasificada o reservada; si usted no es el destinario, por favor, hacer caso omiso de su contenido y abstenerse de compartirlo, reenviarlo o copiarlo. Si recibe este mensaje por error, agradecemos informarlo inmediatamente al remitente y borrarlo permanentemente de su cuenta. Si usted está autorizado para recibir la información de tipo personal, se le recuerda que esta información debe ser manejada con la finalidad con la que ha sido solicitada y en virtud de la normativa que habilita el acceso a la misma. Así mismo, deberá ser usada bajo los parámetros de la ley 1581 de 2012 de protección de datos personales y la normativa que la desarrolla, siendo responsabilidad del área receptora del cumplimiento de la citada normativa de protección de datos personales. CONFIDENTIALITY NOTICE: This electronic transmission (including any files attached hereto) (this "Communication") contains information that is or may be legally privileged, confidential, and exempt from disclosure without our express permission in advance. The information is intended only for the use of the individual or entity named above. If the reader of this message is not the intended recipient or any employee or agent responsible for delivering the message to the intended recipient, you are hereby notified that any disclosure, dissemination, copying, distribution, or the taking of any action in reliance on the contents of this electronic Communication is strictly prohibited. If you have received this Communication in error, please notify the sender immediately and destroy permanently the transmitted information in its entirety and do not disclose its contents to any other person. Para conocer la Declaración de Tratamiento de Datos Personales de Ecopetrol, favor consultarla en www.ecopetrol.com.co Responsabilidad Corporativa – Declaración de Tratamiento de Datos Personales.

AVISO LEGAL:

Este correo electrónico y/o los documentos compartidos mediante canales habilitados por la Superintendencia de Industria y Comercio, puede contener información confidencial o de carácter reservado, de conformidad con el artículo 24 y 36 de la Ley 1437 de 2011 y el artículo 15 de la Ley 1340 de 2009. Las carpetas que contienen esta información se identifican con la expresión: "reservada".
Respecto de la información reservada está prohibida su divulgación o hacer público su contenido sin la debida autorización para ello. Si usted no es el destinatario del correo, tendrá prohibido darlo a conocer a persona alguna, así como reproducirlo o copiarlo. Si recibe este mensaje por error, deberá notificarlo inmediatamente al remitente y al correo contactenos@sic.gov.co, borrarlo de su sistema y/o buzón de correo electrónico de inmediato.
En consecuencia, le recordamos su deber de mantener la reserva sobre el contenido, los datos o información de contacto del remitente y en general sobre la información de este documento y/o archivos adjuntos. De esta manera, se deberá atender lo dispuesto en las normas pertinentes, entre ellas, la Ley 1755 de 2015 y la Ley 1712 de 2014.
El destinatario deberá comunicar al Oficial de Protección de Datos Personales apoyodatos@sic.gov.co, las incidencias de seguridad de las que tenga conocimiento. Igualmente, deberá informar aquellas incidencias que puedan afectar a bases de datos, soportes o documentos que contengan información personal.
SuperIntendencia de Industria y Comercio de Colombia.



Piensa en nuestro planeta antes de imprimir este documento.
Nuestro aporte es fundamental. Al usar menos papel, contribuimos con el medio ambiente.

Bogotá D.C., 9 de diciembre de 2024

Doctora
SANDRA ISABEL CALDERÓN RODRÍGUEZ
Directora División de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Referencia: Expediente No **NC2021/0016460**

Asunto: Respuesta al requerimiento de fondo expedido dentro de la solicitud de patente titulada: ***"MEMBRANA HIDROFÍLICA/OLEOFÓBICA PARA SEPARACIÓN Y REMOCIÓN DE GRASA Y ACEITES EN MATRICES ACUOSAS"*** **- Oficio N° 16546 de 10 de septiembre de 2024.**

Solicitante: **ECOPETROL S.A.**

Respetada directora,

LUZ MARA HERRERA HERRERA, en mi condición de apoderada del solicitante de la patente de la referencia, encontrándome dentro de los términos legales previstos, doy repuesta al oficio No. **16546** relacionado en el asunto, según el cual, como resultado del examen de patentabilidad realizado a la solicitud de la referencia, la Dirección encuentra que "la materia objeto de solicitud no cumple con algunos requisitos establecidos en la Decisión, con fundamento en los siguientes aspectos" que abordaré uno a uno:

"(...) 3. De la solicitud de patente

3.1. Reivindicaciones

Teniendo en cuenta lo establecido en el artículo 30 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina:

"Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción. (...)"

Observación 1.

El despacho indica que *"(...) La reivindicación 1 no es clara porque no define las condiciones que intervienen en el método de obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica. Reclaman "... b) síntesis de nanopartículas; c) funcionalización de materiales basados en carbono; d) recubrimiento de malla metálica...", sin embargo, no sé define con claridad en qué consiste dichas etapas de preparación. Se le recuerda al solicitante que un método debe ser caracterizado por medio de sus etapas específicamente establecidas y las condiciones de ejecución de ellas. En este caso no se menciona ninguna condición de ejecución, como tiempos, temperaturas, reactivos, que definirían claramente el método reclamado. Se sugiere definir el método de interés por medio de sus etapas secuenciales y las condiciones de ejecución de estas.*

El capítulo reivindicatorio emplea la abreviatura "EDC", sin embargo, no se describe a que corresponde dicha sigla. Se sugiere incluir su definición y luego, sí, seguir empleando la abreviatura a lo largo del pliego reivindicatorio.

La reivindicación 1, la expresión "material basado en carbono" no es conciso, comprenden un número muy extenso de alternativas, lo que impide establecer

claramente el alcance de la protección. Se sugiere agrupar dichas alternativas teniendo en cuenta que exista una razonable generalización y que cada una de dichas alternativas tenga soporte en la descripción.

La reivindicación 1 no es clara porque omite el numeral (a). Se solicita aclarar.

La etapa de la reivindicación 1: "conjugación con nanopartículas de SiO2 recubiertas con PEG". No esta enteramente sustentada en la descripción dado que en el memorial descriptivo solo se evidencia el desarrollo o una Etapa funcionalización de óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO2 (pág. 10 de la descripción). Se le recuerda al solicitante que no basta con la simple mención de la materia, sino que se hace necesaria una descripción técnica completa de la misma. Se sugiere restringir la solicitud a una razonable generalización del tipo de composiciones que han sido sintetizados o probados.

Las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 6 y 7 la expresión "Material carbonoso" y "forma lenta" no son concisos, por lo cual, no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlo por condiciones que definan concisamente cada paso del método. La reivindicación 1 no es claro "concentraciones de agua en rangos 1-3M. Se solicita aclarar.

En las reivindicaciones 2, 3 y 8, la expresión: "al menos" es imprecisa, por lo cual, no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlo por términos precisos o rangos concretos.

La reivindicación 6, la expresión: "por ej." precediendo una característica no es limitativo, porque hace opcional la característica y no limita el alcance de la reivindicación. Se sugiere incluir las características opcionales o preferentes en una reivindicación dependiente.

El capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de sustento, porque en la descripción en el ejemplo 1 hace referencia a la síntesis de nanopartículas de SiO2 con PEG, el ejemplo 2 caracterización de nano partículas de SiO2 recubiertas con PEG, el ejemplo 3 funcionalización de óxido de grafeno, el ejemplo 4 caracterización del material funcionalizado OG-PEI, el ejemplo 5 obtención de material compuesto de óxido de grafeno funcionalizado con poliacrilato, el ejemplo 6 caracterización del material GO-PAA, el ejemplo 7 obtención de la membrana basada IG-PEI y el ejemplo 8 pruebas de eficiencia una formulación. Sin embargo, no se evidencia la formación de la membrana hidrofílica/oleofóbica que incluya una malla metálica o polimérica con las nanoparticulas de SiO2 y el material basado en carbono. De igual manera, no se encuentra enteramente sustentado, una malla que comprenda todas las nanopartículas reclamadas ni los materiales basados en carbono reclamados. Se sugiere restringir a una razonable generalización de acuerdo con las etapas que se encuentran debidamente soportadas en el capítulo descriptivo.

En consecuencia, es necesario que allegue las aclaraciones o modificaciones correspondientes para dar cumplimiento a lo establecido en el citado artículo (...)"

Respuesta 1.

Compartimos parcialmente lo expuesto por el despacho y se realizaron los ajustes en la reivindicación 1, dando claridad sobre las condiciones que intervienen en el método de obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica, se incluye el numeral (a), se dio claridad sobre los términos "*material basado en carbono*" y "*concentraciones de agua en rangos 1-3M*", y se anexó el significado de la sigla "*EDC*" en el capítulo reivindicatorio.

Con respecto a las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 6 y 7 la expresión "*Material carbonoso" y "forma lenta"* se sustituyeron por condiciones que definen concisamente cada paso del

método. Y en las en reivindicaciones 2, 3 y 8, la expresión: *"al menos"* se sustituyó por un rango concreto.

En cuanto a la sugerencia del despacho de *"restringir a una razonable generalización de acuerdo con las etapas que se encuentran debidamente soportadas en el capítulo descriptivo",* es importante recordar , que no necesariamente se reivindican solo aquellos componentes mencionados en la memoria descriptiva que han sido ensayados o probados.

"(...) ***3.2. Descripción*** *(...)"*

Observación 2.

El despacho indica que *"(...) Revisado el capítulo descriptivo de la solicitud, este no divulga la invención de manera suficientemente clara y completa, para que una persona capacitada en la materia pueda ejecutarla, incumpliendo de esta forma lo establecido en el artículo 28 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. En particular con el literal e):*

> *e) se describe la mejor manera conocida para llevar a la práctica la invención, con ejemplos y referencias a los dibujos, de ser estos pertinente.*

En este sentido el capítulo descriptivo (Radicado N°NC2021/0016460 del 1 de diciembre de 2021) no presenta evidencia del paso a paso y condiciones para la obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica que comprenda un recubrimiento de malla metálica o polimérica con las nanoparticulas de SiO2 y el material basado en carbono reclamado en la reivindicación 1. Los ejemplos 1 a 8 no son suficientes para sustentar el proceso tal como se reclama en la reivindicación 1.

De igual manera no se evidencia un membrana hidrofílica/oleofóbica a partir de nanopartículas de SiO2 puras o nanopartículas de SiO2 recubiertas de TiO2, nanopartículas de TiO2 y nanotubos de TiO2, ni tampoco se evidencia la funcionalización de materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso con polieteilenglicol (PEG) o conjugación con nanopartículas de SiO2 recubiertas con PEG, TiO2 y nanotubos de TiO2, tal como se presenta en el capítulo reivindicatorio. De esta manera, una persona versada en la materia no podría llevar a la práctica la invención, asumiendo una cantidad excesiva e injustificada de ensayos de prueba y error.

Se debe tener en cuenta que, de acuerdo con el artículo 34 de la citada Decisión, dicha modificación no podrá ampliar la divulgación inicial; por lo que, en caso de agregar nuevos elementos en la solicitud, la descripción modificada no será aceptada (...)".

Respuesta 2.

Compartimos lo expuesto por el despacho y por tanto, se procedió a ajustar el capítulo descriptivo con base en lo presentado en el capítulo reivindicatorio, que corresponde a la divulgación inicial, sin llegar a ampliar la materia presentada.

"(...) ***4. Determinación del Estado de la Técnica***

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 1 de diciembre de 2021, que corresponde a la fecha de presentación.

Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	Ngang, H.Desalination	"Preparation of thermoresponsive PVDF/SiO_2-PNIPAM mixed matrix membrane for saline oil emulsion separation and its cleaning efficiency"	3 de enero de 2017
D2	US2016/0354729	"Membranes comprising graphene"	8 de diciembre de 2016

D1[1] *divulga una síntesis de membranas utilizando técnicas de separación de fases inducidas por difusión mediante mezcla directa (resumen).*

D2[2] *divulga una membrana selectiva que tiene una capa de escamas de grafeno, óxido de grafeno reducido o variaciones funcionalizadas (resumen).*

5. Examen de Patentabilidad

De acuerdo con lo establecido en el artículo 14 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, en el cual se establecen los requisitos de patentabilidad objeto de la solicitud en estudio, esta Oficina presenta a continuación el análisis de los requisitos de patentabilidad.

5.1. Nivel Inventivo

Teniendo en cuenta lo señalado en el artículo 16 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, la reivindicación independiente 1 (NC2021/0016460 del 1 de diciembre de 2021) refiere a: "Un método de obtención de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices

[1] Ngang, H. (2017). Preparation of thermoresponsive PVDF/SiO2-PNIPAM mixed matrix membrane for saline oil emulsion separation and its cleaning efficiency. *Desalination.408, 1-12* Recuperado de https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001191641631520X. Consultada 15 de julio de 2024.
[2] https://patentimages.storage.googleapis.com/62/7d/63/dfd4659bfe1b68/US20160354729A1.pdf

acuosas, caracterizado por las siguientes etapas (...)". A continuación, se presenta la tabla comparativa entre el objeto reivindicado y los documentos encontrados en el estado de la técnica:

CARACTERÍSTICAS ESENCIALES	***D1***	***D2***
Método caracterizado porque comprende:	*Método*	*Método*
Sintetizar nanopartículas de SiO_2 puras, entre otros	*Sintetizar por Stöber partículas de sílice monodispersas* *(sección 2.2)*	*--*
Funcionalizar los materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: conjugación con nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG, entre otros	*Promover el enlace covalente SiO_2-MPS 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPS, 98%)* *(sección 2.2)*	*Matriz porosa de sílica, uno o más componentes de grafeno, capa de revestimiento superior* *(reiv1, reiv 14, 0057)* *Funcionalizar compuestos de grafeno con uno o más grupos funcionales (PEG).* *(reiv 13, 0025)*
Recubrir la malla metálica o polimérica con las nanopartículas de SiO_2 y el material basado en carbono.	*Añadir polímero PVDF en la suspensión de partículas SiO_2* *Colocar la masa polimérica sobre la placa de vidrio con soporte de membrana (tela de poliéster)* *(sección 2.4)*	*Recubrir por varilla* *(0028)*

(...)"

Observación 3.

El despacho indica que "*(...) D1 es considerado como el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1, ya que divulga un método para preparación*

de una membrana para separación de emulsión de aceite salino y su eficiencia de limpieza (resumen).

La diferencia entre la invención definida entre la reivindicación 1 y el método divulgado en D1, consiste en la etapa de funcionalizar los materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: conjugación con nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG.

No hay evidencia de que el incluir la etapa de funcionalizar los materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: conjugación con nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG proporcione un método con algún efecto técnico diferente al que ya proporcionaba el objeto de D1 (sección 2.2) (...)"

Respuesta 3.

Respetuosamente no compartimos lo expuesto por el despacho, dado que la presente solicitud de patente presenta diversas diferencias con D1, y por ende, esta no constituye en realidad una anterioridad del estado de la técnica a lo reclamado en la reivindicación 1 de la presente solicitud de patente:

D1 reivindica la separación de una emulsión de aceite en agua; mientras que la presente solicitud de patente reivindica "*Un método de obtención de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas*". En este sentido, esta última no busca la separación de una emulsión en sus dos fases, es decir, aceite y agua, sino la remoción desde el agua de las partículas coloidales de grasas y aceites (G&A), para obtener un agua con contenido de G&A que permita su reúso o utilización en otros procesos (por ej. inyección de agua en pozos inyectores para recobro de hidrocarburos).

Además, el proceso de obtención de las membranas es diferente. En la anterioridad D1 se hace uso de membranas formadas por nanopartículas de SiO2 funcionalizadas con 3-metacryloxipropil tri-metoxi-silano (MPS), para obtener nanopartículas de SiO2 activadas con MPS (SiO2-MPS) las cuales se unen por polimerización con N-isopropil-acrilamida (NIPAM), y N,N-metilen-bis-acrilamida (MBA), para obtener un polímero entrecruzado compuesto por nanopartículas de SiO2-MPS, NIPAM y MBA, denominado SiO2-PNIPAM, posteriormente se prepara una suspensión de SiO2-PNIPAM dispersa en DMF y luego se mezcla con el polímero PVDF mediante agitación y luego la membrana se forma sobre una placa de vidrio soportada sobre una membrana de poliéster;en cambio, en la presente solicitud se reivindican "*Nanopartículas de SiO2 puras o recubiertas con polietilenglicol (PEG) o recubiertas de TiO2, Nanopartículas de TiO2 y Nanotubos de TiO2, así como la funcionalización de materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por activación con EDC y conjugación covalente de polímeros hidrofílicos (polietilenimina (PEI), polieteilenglicol (PEG)); polimerización in situ de poliacrilato (PAA); o conjugación con nanopartículas de SiO2 recubiertas con PEG, TiO2 y Nanotubos de TiO2, para finalmente llevar a cabo el recubrimiento de malla metálica o polimérica con las nanoparticulas de SiO2 y el material basado en carbono*", el cual forma las diferentes configuraciones de membranas de carácter hidrofílica/oleofóbica, lo que permite un mayor flujo de agua y rechazo de las partículas de grasas y aceites, al estar compuesto por un material de carbono oleofóbico y de nanopartículas hidrofílicas, y que es diferente a la membrana de la anterioridad D1.

La membrana de D1 responde a cambios de temperatura (termosensible), modificando sus tamaños de poro por efecto de los cambios de temperatura del agua (Ver Figura 2 en D1), lo cual permite su acción de control de la permeabilidad al agua y las partículas de aceite, y de esta manera genera la separación de la fase oleosa de la acuosa; en cambio, la membrana de la presente solicitud de patente aprovecha las propiedades de

hidrofilia de las nanopartículas de SiO2 o TiO2, o de poliamina para favorecer su hidrofilidad y con ello, la permeabilidad al agua, y oleofóbicas de los fragmentos no-polares de materiales carbonosos (por ej. grafeno, óxido de coque) para repeler las gotas de aceite y disminuir su permeabilidad en la membrana compuesta. En consecuencia, son dos membranas diferentes, la de D1 como la presente invención, tanto en su composición química como en su método de fabricación, lo cual genera que tengan propiedades funcionales totalmente distintas en su interacción con el agua con presencia de grasas y aceites u otros compuestos derivados del petróleo presentes en el agua (hidrocarburos disueltos, poliaromáticos u otros), ya que en D1 la separación se da en una membrana entrecruzada con poro modulable por temperatura, mientras que en la presente invención es por repulsión de las gotas de gasas y mayor interacción con las moléculas de agua de los fragmentos hidrofílicos que componen la membrana.

Observación 4.

El despacho indica que *"(...) el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: ¿Cómo modificar el método conocido en D1 con el fin de proporcionar otro método alternativo?*

Sin embargo, el incluir la etapa de añadir la etapa de funcionalizar los materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: conjugación con nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG, ya está divulgado en D2 que se refiere a compuestos de grafeno funcionalizados con uno o más grupos funcionales (PEG)(reiv13, 0025).

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir la etapa de funcionalizar los materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: conjugación con nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG del D2 en el método de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 1. Por lo cual se considera obvia (...)"

Respuesta 4.

Diferimos de lo señalado por el evaluador por los siguientes argumentos:

Los materiales de óxidos de carbono, ya sea óxido de grafeno u óxido de coque, al ser funcionalizados con diversos compuestos hidrofílicos presentan diferentes propiedades de remoción de G&A. En la presente solicitud no se busca la modificación covalente de estos materiales de carbono con PEG, tal como se señala en D2, en donde se genera una menor hidrofilización por la limitación de los grupos funcionales activos de los óxidos de carbono que pueden reaccionar con el PEG. En cambio, la membrana hidrofílica/oleofóbica obtenida en la presente solicitud de patente es una membrana compuesta por un óxido de carbono funcionalizado con las nanopartículas recubiertas con PEG para su hidrofilización, la cual genera múltiples configuraciones compuestas de fragmentos hidrofílicos (por ejemplo. Nanopartículas funcionalizadas con PEG) y oleofóbicos (por ejemplo, fracción no polar del esqueleto oxido de carbono).

Por esta razón, al llevar a cabo las filtraciones de agua con trazas de G&A con las membranas fabricadas con las diferentes configuraciones de la presente invención, se genera un efecto técnico diferente dependiendo de que tipo de componentes se hayan usado para la fabricación de la membrana hidrofílica/oleofóbica compuesta. Esto se debe principalmente a las propiedades tanto hidrofílicas como oleofóbicas de las diferentes configuraciones de las membranas propuestas en la presente solicitud. Además, la fabricación se da por deposición o adición capa por capa de los diferentes óxidos de carbono modificados con los compuestos hidrofílicos.

En cambio, en la anterioridad D1, las nanopartículas de SiO2 se conjugan con MPS (SiO2-MPS) para posteriormente reaccionar con monómeros que permiten la obtención de polímeros entrecruzados termosensibles (SiO2-PNIPAM), para modular la apertura de

los poros del polímero entrecruzado a través de la temperatura del agua a filtrar, y luego mezclarlos con PDVF para evitar el ensuciamiento (fouling) de la membrana.

Adicionalmente, la fabricación de la membrana de la presente solicitud de patente es diferente con respecto a la anterioridades, ya que se basa en una membrana compuesta por capas: (i) una fracción hidrofílica, que aportan no sólo las nanopartículas de SiO_2, sino que también podrían ser de manera alternativa nanopartículas de TiO_2 y polímeros iónicos como polietilenimina (PEI) o neutros como PEG, que incrementan notablemente la hidrofilia de la membrana final, y (ii) de una fracción de un material carbonoso (por ej. óxido de grafeno) que es conjugado con las nanopartículas funcionalizadas o injertado sobre polímeros (por ej. poliacrilato), para así obtener una membrana hidrofílica/oleofóbica.

Consideramos respetuosamente, que no es correcto afirmar como lo señala el despacho, que el incluir la etapa de funcionalizar los materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso y la conjugación con nanopartículas de SiO2 recubiertas con PEG, ya está divulgado en D2, pues esta anterioridad se refiere a compuestos de grafeno funcionalizados con uno o más grupos funcionales (PEG)(reiv13, 0025), y específicamente la reivindicación 0025 de D2 no se refiere a nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con PEG, sino a la funcionalización directa de grafeno oxidado con PEG, procesos totalmente diferente.

Además, se está desconociendo por parte del despacho que existen muchas maneras de obtener la membrana hidrofílica/oloefóbica, es decir, que puede estar compuesta no sólo por óxido de grafeno activado con PEG, sino que todas las configuraciones que son posibles de acuerdo con lo descrito en el ítem "*metodología de obtención de membrana hidrofílica/oleofóbica por recubrimiento*" de la solicitud de patente, tal como se ha descrito previamente.

Observación 5

El despacho señala *que "(...) Adicionalmente, D1 menciona que añadir el polímero PVDF en la suspensión de partículas SIO2, la masa polimérica se coloca sobre la placa de vidrio con un soporte de membrana (tela de poliéster) (sección 2.4). D1 también menciona que el método comprende: la suspensión de las partículas de sílice modificado con MPS para introducir C=C en la superficie de las partículas de SiO2, se prepara una solución donde se coloca 200mL de etanol, 22mL de agua ionizada, 12mL de solución de amonio al 25%, se mezcla utilizando un agitador magnético a 350rpm. Posteriormente, se adiciona 12mL de TEOS a la solución a 30°C, se deja en agitación por 24h, se agrega 3mL de MPS en una mezcla de etanol 1:1 con un flujo de 0,2mL/min por 15 min. Se deja reaccionar por 24h. Luego se calienta hasta 80°C durante 2h para promover el enlace covalente SiO2-MPS se purifica mediante centrifugación y re-suspensión en etanol tres veces, usando ultrasonido para eliminar los residuos de MPS). Las partículas MPS se determina mediante gravimetría (sección 2.2 y 2.4). D1 también menciona que la masa polimérica homogénea se colocó en una placa de vidrio con soporte de membrana (tela de poliéster) mediante un aplicador de película (sección 2.4) (...)"*

Respuesta 5.

Cabe señalar que la fabricación de la membrana de D1 es diferente a la reclamada en la presente invención, ya que es un proceso de polimerización utilizando como base nanopartículas de SiO2-MPS que permiten su polimerización a través de enlaces covalentes por entrecruzamiento con otros monómeros que permiten la obtención de polímeros entrecruzados termosensibles (SiO2-PNIPAM), los cuales se mezclan con PDVF y se colocan en una placa de vidrio. A través de este proceso de fabricación, en D1 se obtiene una membrana termosensible, que modula sus tamaños de poros por efecto de la temperatura del agua, lo cual facilita el rompimiento de emulsiones de aceite en agua y de esta manera la separación de la fase oleosa de la acuosa.

En cambio, en la presente solicitud de patente, las nanopartículas de SiO_2 son recubiertas con polietilenglicol (PEG), y no son activadas para reaccionar con monómeros para su polimerización o con agentes entrecruzantes que genere una membrana termosensible que varía su tamaño de poro por temperatura, tal como se describe en D1. En la presente solicitud, se lleva a cabo una funcionalización o recubrimiento del material de carbono oxidado con compuestos hidrofílicos para obtener una membrana con fracciones hidrofílicas y oleofóbicas.

Observación 6

El despacho indica que *"(...) D2 menciona que la membrana comprende escamas de grafeno, óxido de grafeno reducido o variaciones funcionalizadas. El compuesto de grafeno se usa en forma de depósito de escamas, las cuales pueden formar una capa por sí mismas, estar dispersadas en una capa de otro compuesto (0008). En algunos casos, las escamas funcionan como una membrana selectiva. En otros casos las escamas modifican las propiedades de una membrana, por ejemplo haciendo que la membrana sea más hidrófila. En otros casos las escamas funcionan como agente de unión entre capas de una membrana (resumen) La dispersión se puede aplicar a un sustrato, recubrimiento por pulverización y recubrimiento por varilla (0009). El óxido de grafeno se puede funcionalizar utilizando grupos carboxilo, hidroxilo, carbonilo o epoxi; puede ser con el terminal hidroxilo en una molécula de polietileno, molécula de glicol (PEG) para proporcionar un PEG funcionalizado, GO-PEG. D2 también menciona una membrana de poliamida compuesta de película delgada (TFC), que se pueden fabricar mediante polimerización interfacial sobre una capa de membran de soporte (0030). Los compuestos de grafeno se pueden mezclar con nanopartículas inorgánicas u orgánicas como SiO2, TiO2 o partículas de plata (0040). Las nanopartículas inorgánicas resisten exposición a soluciones muy ácidas o básicas (0044) (...)"*

Respuesta 6.

Si bien en la presente solicitud de patente se hace uso de óxido de grafeno como componente de la membrana soportada en la malla metálica, esta es una de las posibilidades de fabricación para tener una fracción oleofóbica en la membrana para remoción de G&A desde agua. La activación con PEG de óxido de grafeno propuesta en D2 es directa, sin hacer uso de nanopartículas en la funcionalización. Esta funcionalización covalente directa ya ha sido reportada en la literatura (*Ver: Charmi et al. (2019), Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery. Heliyon, 5(4), e01466; Ghosh, S. and Chatterjee, K. (2020) Poly(Ethylene Glycol) Functionalized Graphene Oxide in Tissue Engineering: A Review on Recent Advances. Int J Nanomedicine. 12(15), 5991-6006) y hace uso de un catalizador de 1-etil-3-(3-dimetil-aminopropil)carbodiimida (EDC) en combinación con N-hidroxi-succinimida (NHS), es decir, un catalizador de EDC/NHS para incorporar el PEG en la estructura del óxido de grafeno.*

Sin embargo, el proceso de la hidrofilización de la presente invención hace referencia a nanopartículas de SiO2 funcionalizadas con PEG que se mezclan con el óxido de carbono, pero sin tener una reacción covalente, debido a la cantidad limitad de grupos funcionales de los óxidos que permiten la reacción covalente, es decir, se tiene un material compuesto y no conjugado de manera covalente. Esto genera una mejor hidrofilia y propiedades diferentes de permeabilidad al agua, ya que el uso de nanopartículas incrementa el área superficial de la membrana compuesta, y de esta manera, una mejor capacidad de filtración de la fase acuosa.

Adicionalmente, como se ha mencionado previamente, en la presente invención se exploraron diferentes materiales compuestos para la obtención de la membrana hidrofílica/oloefóbica, es decir, que no sólo puede estar compuesta por óxido de grafeno y nanopartículas funcionalizadas con PEG, sino que también, conformada por polímeros

como poliacrilato injertado con nanopartículas de SiO_2 activadas con PEG, o constituida por polímeros catiónicos como la polietielenimina (PEI). En consecuencia, presenta claras diferencias en la fabricación de la membrana para remoción de G&A. Además, estas diferencias se observan en las tasas de remoción de G&A y flux de agua obtenidos en la presente invención (Ver Tabla 1, de la solicitud de patente), las cuales demuestran un efecto técnico diferente, dependiendo de que tipo de componentes se usan para la fabricación de la membrana hidrofílica/oleofóbica compuesta, la cual se utiliza para la remoción de grasas y aceites desde el agua. Esto se debe principalmente a las distintas propiedades, tanto hidrofílicas como oleofóbicas, de las diferentes configuraciones de las membranas hidrofílica/oleofóbicas propuestas en la presente solicitud.

Observación 7.

Finalmente el despacho indica que *"(...) Las reivindicaciones dependientes 2 a 8 no mencionan alguna característica que, junto con las características de la reivindicación independiente, aporte nivel inventivo al proceso de la reivindicación 1, por lo cual se considera que carece de nivel inventivo (...)".*

Respuesta 7.

Diferimos de la apreciación del despacho, en cuanto a que la presente solicitud de patente no tiene nivel inventivo, y que *"las reivindicaciones dependientes 2 a 8 no mencionan alguna característica que, junto con las características de la reivindicación independiente, aporte nivel inventivo al proceso de la reivindicación 1".*

La reivindicación 1 describe un método de fabricación de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas, caracterizado por: (i) la obtención de nanopartículas de SiO2 puras o recubiertas con polietilenglicol (PEG) o recubiertas de TiO2, Nanopartículas de TiO2 y Nanotubos de TiO2, que le dan área superficial e hidrofilia a la membrana, y (ii) la

funcionalización de materiales basados en carbono, que le dan un carácter oleofóbico a la membrana, mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: activación con EDC y conjugación covalente de polímeros hidrofílicos (polietilenimina (PEI), polieteilenglicol (PEG)); polimerización in situ de poliacrilato (PAA); o conjugación con nanopartículas de SiO2 recubiertas con PEG, TiO2 y Nanotubos de TiO2, para finalmente llevar cabo el recubrimiento de la malla metálica o polimérica con la membrana compuesta.

Las reivindicaciones 2 a 8 presentan los siguientes elementos innovadores con respecto al estado del arte que le imprimen el carácter innovador:

- Se especifica las etapas y condiciones de las síntesis de las nanopartículas de SiO2, de las nanopartículas de SiO2 recubiertas de TiO2 (SiO2@TiO2), de las nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG y de las nanopartículas de TiO_2 (NT-TiO_2).

- Se definen las etapas y condiciones de las funcionalizaciones del óxido de material carbonoso con polímeros hidrofílicos y del óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO_2

- Se especifica las etapas y condiciones para el recubrimiento con un material compuesto hidrofílico/oleofóbico.

En este sentido, la presente solicitud de patente propone nuevos componentes y una nueva forma de fabricar una membrana hidrofílica/oloefóbica, que no se remite sólo a la modificación de óxido de grafeno, sino que, de cualquier óxido de carbono, tales como óxido de coque, óxido de asfalteno, de manera de mejorar sus propiedades de hidrofilia mediante diferentes tipos de funcionalizaciones o recubrimientos, y con distintos tipos de nanopartículas y macromoléculas.

Presentación capítulo reivindicatorio ajustado

Finalmente, nos permitimos indicar que se propone un capítulo reivindicatorio ajustado, que reemplaza al inicialmente presentado en la solicitud de patente original, para dar mayor claridad a la materia reivindicada e incluir los ajustes solicitados por el Despacho. Es importante anotar que estos ajustes no implican de ninguna manera una ampliación de materia a la contenida en la solicitud originalmente presentada, por consiguiente, son procedentes, de conformidad con lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 que indica que "El solicitante de una patente podrá pedir que se modifique la solicitud en cualquier momento del trámite. La modificación no podrá implicar una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial Del mismo modo, se podrá pedir la corrección de cualquier error material".

Conforme a los argumentos y modificaciones presentados en este escrito, la solicitud de patente cumple con los requerimientos exigidos por la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y, considerando que se dio respuesta a las objeciones del oficio número **16546**, *atentamente solicito continuar con el trámite de esta solicitud y se proceda al otorgamiento de la patente de invención a la tecnología objeto de esta.*

Atentamente,

LUZ MARA HERRERA HERRERA
C.C. 52.049.364 de Bogotá
T.P. 148094 del C. S. de la J.

Anexo: *Capitulo Reivindicatorio ajustado.*
Capitulo descriptivo ajustado.

REIVINDICACIONES AJUSTADAS

1. Un método de obtención de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas, caracterizado por las siguientes etapas:

    a. Síntesis de Nanopartículas de SiO_2 puras se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

        - Preparar una solución de etanol: agua: amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C) de manera de obtener concentraciones en rangos de: 1-3 moles de agua, 0.25 - 1.0 moles de amoníaco y 1.5 - 2 moles de etanol.
        - Agitar la solución en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
        - Adicionar 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 10.800 s – 18.000 s (3-5 horas).
        - Centrifugar la solución a 100000 rpm por 600 s (10 min) y lavar el material obtenido con etanol entre 3-5 veces (3X-5X).
        - Finalmente, el producto sólido se obtiene secando en horno a 343,15 K – 353.15 K (70-80°C) por 172.800 s – 259.200 s (48-72 horas) y posteriormente calcinando en horno a 873.15 K (600°C) por 10.800 s – 18.000 s (3-5 horas).

    b. Funcionalización de materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: activación con 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y conjugación covalente de polímeros hidrofílicos (polietilenimina (PEI), polieteilenglicol (PEG)); polimerización *in situ* de poliacrilato (PAA) mediante las siguientes etapas:

        - Inicialmente se dispersa el material carbonoso oxidado: óxido de grafeno, óxido de coque u óxido de asfalteno a una concentración de 2-5 Kg/m^3 (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 (298.15 K - 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 Kg/m^3 (4-20 mg/mL) y se deja reaccionar por 86.400 s (24 h) bajo agitación constante a 500-1000 rpm.
        - Seguidamente, 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 Kg/m^3 (1-20 mg/mL) en mezcla de reacción.

- Luego se deja bajo agitación magnética a 500-1000 rpm por 86.400 s – 129.600 s (24-36 h) a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
- Posteriormente, al finalizar el proceso de funcionalización covalente, se centrifuga la solución resultante a 10000 rpm a 283,15 K (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 86.400 s – 172.800 s (24-48 h).

c. Recubrimiento de malla metálica o polimérica con las nanoparticulas de SiO2 y el material basado en carbono se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

- Realizar dispersiones acuosas o etanólicas de materiales basados en carbono funcionalizados (óxido de grafeno, óxido de asfalteno u óxido de coque) recubierto con nanopartículas (SiO_2, SiO_2-PEG-TiO_2, SiO_2-TiO_2, y nanotubos de TiO_2) en concentraciones de 2–5 Kg/m^3 (2-5 mg/mL) usando una ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante 1800 s (30 min); óxido de grafeno funcionalizado con polímeros hidrofílicos (PEI, Poliacrilato, PEG) en concentraciones de 5 a 10 Kg/m^3 (5-10 mg/mL) usando una sonda ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante 3.600 s (1 h).
- A continuación, se depositan una capa de los materiales 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 0.1 m (10 cm) de distancia de la malla metálica (> malla 200-400) o polimérica (polisulfona, poliestireno, nylon) 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 313,15 K (40 °C) por 18.000 s – 28.800 s (5-8 h).

2. El método de obtención de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas de la reivindicación 1, caracterizado porque la síntesis se realiza a nanopartículas de SiO_2 recubiertas con polietilenglicol (PEG) o recubiertas de TiO_2, o Nanopartículas de TiO_2 y Nanotubos de TiO_2.

3. El método de obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas de la reivindicación 2,

caracterizado porque la síntesis de nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

- Preparar una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C) de manera de obtener concentraciones en rangos de 1-3 moles de agua, 0.25-1.0 moles de amoniaco y 1.5-2 moles de etanol.
- Luego, agitar la solución en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
- Posteriormente se adiciona tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una concentración final en rangos de 0.1-0.5 M.
- Seguidamente, se añade polietilenglicol 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 3.600 s – 14.400 s (1-4 horas).
- Posteriormente, se centrifuga a 12000 rpm por 1.200 s (20 min) y se lava con agua hasta obtener pH 7-8.
- Finalmente, el producto centrifugado se dispersa en agua en baño de ultrasonido (4 W, 10 kHz) por 1800 s – 3.600 s (30-60 min) y seca en horno de aire a 353.15 K (80 °C) por 43.200 s – 86.400 s (12-24 h).

4. El método de obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas de la reivindicación 2, caracterizado porque la síntesis de nanopartículas de SiO_2 recubiertas de TiO_2 (SiO_2@TiO_2) se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

   a. Preparar una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C) de manera de obtener concentraciones en rangos de 1-3 moles de agua, 0.25-1.0 moles de amoniaco y 1.5-2 moles de etanol.
   b. Agitar la solución en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
   c. Luego adicionar tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una concentración final en rangos de 0.1-0.5 M.
   d. Posteriormente, 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 3.600 s – 14.400 s (1-4 horas) más.
   e. Seguidamente se centrifuga a100000 rpm por 600 s (10 min) y lava el material obtenido con etanol entre 3-5 veces (3X-5X).
   f. Finalmente, el producto sólido se obtiene secando en horno a 343,15 K – 353.15 K (70-80°C) por 172.800 s – 259.200 s (48-72 horas) y posteriormente calcinando en horno a 873.15 K (600°C) por 10.800 s – 18.000 s (3-5 horas).

5. El método de obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas de la reivindicación 2, caracterizado porque la síntesis de nanopartículas de TiO_2 (NT-TiO_2), se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

a. Inicialmente se prepara una dispersión coloidal 10-20 Kg/m^3 (10-20 mg/mL) de nanopartículas de TiO_2 P25 en una solución de hidróxido de sodio 10M.
b. Luego, la suspensión se agita a 1000 rpm durante 7.200 s – 14.400 s (2-4 horas) y mantiene en reposo por 86.400 s (24 horas) más.
c. Seguidamente, la dispersión resultante se somete a un proceso térmico en reactor de autoclave por 86.400 s – 259.200 s (24-72 horas) a 383,15 K (110°C).
d. Posteriormente, el producto obtenido se separa del sobrenadante de la solución de NaOH por centrifugación a 10000 rpm durante 600s – 1200 s (10-20 min), y redispersa en HCl 0,1M y por 10.800 s – 21.600 s (3-6 horas).
e. Luego, la suspensión se centrifuga a 10000 rpm por 600 s – 900 s (10-15) min y lava con agua tipo I hasta alcanzar el pH del agua (5-6).
f. Finalmente, la muestra se seca en horno a vacío a 343.15 K – 353.15 K (70-80°C) por 86.400 s – 172.800 (24-48 horas).

6. El método de obtención de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas de la reivindicación 1, caracterizado porque la funcionalización se realiza a la conjugación con nanopartículas de SiO_2 recubiertas con PEG, TiO_2 y Nanotubos de TiO_2

7. El método de obtención de la membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas de la reivindicación 6, caracterizado porque la funcionalización de óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO_2, se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

a. Inicialmente se dispersa el material carbonoso oxidado a una concentración de 2-5 Kg/m^3 (2-5 mg/mL) en una mezcla de volumen etanol: agua ($EtOH:H_2O$) de (32:1) mediante agitación en baño de ultrasonido a 20 kHz a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C), 10 W de potencia por un período de 1800 s – 3600 s (30-60 min) a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
b. Seguidamente, se añade a NH_4OH (28-30%) y a continuación TEOS para obtener una solución de etanol:agua:amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (298,15 K - 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.
c. Posteriormente, la solución se agita en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
d. Luego se adiciona tetra-etil-orto-silicato (TEOS) a una concentración final en rangos de 0.1-0.5 M.
e. Posteriormente, la reacción de funcionalización del material carbonoso se deja bajo agitación en baño de ultrasonido a 20 kHz, potencia de 5 W por 7.200 s – 14.400 s (2-4 horas).
f. Después de este proceso de síntesis, se centrifuga a 10000 rpm a 281.15 K – 283.15 K (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.

g. Finalmente, se seca el material de carbono funcionalizado mediante liofilización en un liofilizador a presión reducida durante 86.400 s – 172.800 (24-48 h).

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

CAMPO DE LA INVENCIÓN

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 filtración de aguas residuales conteniendo grasas y aceites presentes en diferentes procesos asociados a procesos de producción de petróleo.

ESTADO DE LA TÉCNICA

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 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 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) (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 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 compuestos varían dependiendo del tipo de métodos de procesamiento de petróleo y sus niveles de funcionamiento (Hu et al., 2013; Aljuboury et al., 2017).

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 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 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 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 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 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 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 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 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 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).

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, hidrofilicidad 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 oleofóbico 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 olefóbicas soportadas sobre mallas, polímeros y telas para la separación eficiente de agua y aceite y remoción de aceite (Kota e tal., 2012; Yang et al., 2015; Xu et al., 2015; Yuan et al., 2015; Wang et al., 2020; Chen et al. 2021).

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) 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 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/m^2 h. LA 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 SiO_2/TiO_2) 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.

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%) disuelta en N-metil-morfolina-N-óxido (NMMO-H_2O) (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 hidroxilos en posición *orto* en grupos aldehídos por un oxidante tal como KMnO4, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ y $NaIO_4$ 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 poliamina, tales como hexametilen 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 hidrofilicidad de la membrana, mediante remojo de la membrana en 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.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA FIGURAS y TABLAS

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

Figura 2. Caracterización de Nanopartículas de SiO_2-PEG (A) Espectro infrarrojo de las nanopartículas de SiO_2-PEG (B) Análisis termogravimétrico de Nanopartículas de SiO_2 e SiO_2-PEG (C) Análisis SEM de las nanopartículas de SiO_2-PEG.

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.

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.

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.

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

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCIÓN.

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:

- 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),
- 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.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

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 método de obtención de una membrana hidrofílica/oleofóbica para separación y remoción de grasas y aceites en matrices acuosas, caracterizado por las siguientes etapas:

a. Síntesis de Nanopartículas de SiO_2 puras se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

   - Preparar una solución de etanol: agua: amoníaco en diferentes rangos de relaciones molares a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C) de manera de obtener concentraciones en rangos de: 1-3 moles de agua, 0.25 - 1.0 moles de amoníaco y 1.5 - 2 moles de etanol.
   - Agitar la solución en rangos de 500-1000 rpm a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).

- Adicionar 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 10.800 s – 18.000 s (3-5 horas).
- Centrifugar la solución a 100000 rpm por 600 s (10 min) y lavar el material obtenido con etanol entre 3-5 veces (3X-5X).
- Finalmente, el producto sólido se obtiene secando en horno a 343,15 K – 353.15 K (70-80°C) por 172.800 s – 259.200 s (48-72 horas) y posteriormente calcinando en horno a 873.15 K (600°C) por 10.800 s – 18.000 s (3-5 horas).

b. Funcionalización de materiales basados en carbono mediante modificación de un óxido de material carbonoso por: activación con 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y conjugación covalente de polímeros hidrofílicos (polietilenimina (PEI), polieteilenglicol (PEG)); polimerización *in situ* de poliacrilato (PAA) mediante las siguientes etapas:

- Inicialmente se dispersa el material carbonoso oxidado: óxido de grafeno, óxido de coque u óxido de asfalteno a una concentración de 2-5 Kg/m^3 (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 (298.15 K - 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 Kg/m^3 (4-20 mg/mL) y se deja reaccionar por 86.400 s (24 h) bajo agitación constante a 500-1000 rpm.
- Seguidamente, 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 Kg/m^3 (1-20 mg/mL) en mezcla de reacción.
- Luego se deja bajo agitación magnética a 500-1000 rpm por 86.400 s – 129.600 s (24-36 h) a temperatura ambiente (298,15 K - 25 °C).
- Posteriormente, al finalizar el proceso de funcionalización covalente, se centrifuga la solución resultante a 10000 rpm a 283,15 K (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 86.400 s – 172.800 s (24-48 h).

c. Recubrimiento de malla metálica o polimérica con las nanoparticulas de SiO2 y el material basado en carbono se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

- Realizar dispersiones acuosas o etanólicas de materiales basados en carbono funcionalizados (óxido de grafeno, óxido de asfalteno u óxido de coque) recubierto con nanopartículas (SiO_2, SiO_2-PEG-TiO_2, SiO_2-TiO_2, y nanotubos de TiO_2) en concentraciones de 2–5 Kg/m^3 (2-5 mg/mL) usando una ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante 1800 s (30 min); óxido de grafeno funcionalizado con polímeros hidrofílicos (PEI, Poliacrilato, PEG) en concentraciones de 5 a 10 Kg/m^3 (5-10 mg/mL) usando una sonda ultrasónica a 20 kHz y 30-50% de amplitud durante 3.600 s (1 h).
- A continuación, se depositan una capa de los materiales 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 0.1 m (10 cm) de distancia de la malla metálica (> malla 200-400) o polimérica (polisulfona, poliestireno, nylon) 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 313,15 K (40 °C) por 18.000 s – 28.800 s (5-8 h).

SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Síntesis de nanoparticulas de SiO_2

La etapa de síntesis de nanopartículas de SiO_2 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 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 sólido se obtiene secando en horno a 70-80°C por 48-72 horas y poseriorment ecalcinando en horno a 600°C por 3-5 horas.

Síntesis de nanopartículas de TiO2

En la etapa de síntesis de nanopartículas de TiO_2 (NT-TiO_2), se prepara una dispersión coloidal 10-20 mg/mL de nanopartículas de TiO_2 P25 en una solución de 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 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.

Etapa de síntesis de nanopartículas SiO2 recubiertas con TiO2

En la etapa de síntesis de nanopartículas de SiO_2 recubiertas de TiO_2 (SiO_2@TiO_2) 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 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 a100000 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 posteriormente a 600°C por 3-5 horas.

Etapa de síntesis de nanopartículas SIO2 recubiertas con PEG

En el proceso de invención, la síntesis y funcionalización de nanopartículas de SiO_2 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.

FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES BASADOS EN CARBONO CON COMPUESTOS HIDROFÍLICOS

Etapa 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.

Etapa 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 $(NaHSO_3)$:$(NH_4)S_2O_8$ (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 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.

Etapa funcionalización de óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO_2,

En la etapa funcionalización de óxido de material carbonoso oxidado con nanopartículas de SiO_2, se dispersa el material carbonoso oxidado a una concentración de 2-5 mg/mL en una mezcla de volumen etanol: agua (EtOH:H_2O) 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 NH_4OH (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

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 (SiO_2, SiO_2-PEG-TiO_2, SiO_2-TiO_2, y nanotubos de TiO_2) 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) 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.

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 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 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 Δ t es el tiempo de filtración.

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

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

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

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 liquido-liquido utilizando una relación de Varsol a Agua emulsionada con crudo de 1/10 (v/v).

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Síntesis de Nanopartículas de SiO_2 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 SiO_2 recubiertas con PEG. El espectro infrarrojo obtenido para las nanopartículas de SiO_2-PEG se muestra en la **Figura 2A**, el cual se compara con el obtenido para las nanopartículas de SiO_2 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 CH_2, 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 SiO_2-PEG presentan una mayor pérdida de masa comparado con las de SiO_2, 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

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-CH_2 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 °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 ($NaHSO_3$):(NH_4)S_2O_8 (razón molar 1:1) para llevar a cabo la polimerización *in situ* bajo condiciones de 70 °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 acuosas o etanólicas de óxido de grafeno funcionalizado con PEI (OG-PEI) 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 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 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 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 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.

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 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 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 Δ t es el tiempo de filtración.

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

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

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

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 liquido-liquido utilizando una relación de Varsol a Agua emulsionada con crudo de 1/10 (v/v).

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 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.

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 superantiwetting/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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Srinivasan, T. and Viraghavan, T. (2008) Removal of oil by walnut shell media. Biores. Technol., 99 (17), 8217-8220.

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.

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.

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.

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.

Yang, J., Song, H., Yan, X. et al. (2014b) Superhydrophilic and superoleophobic chitosan-based nanocomposite coatings for oil/water separation, Cellulose 21, 1851–1857.

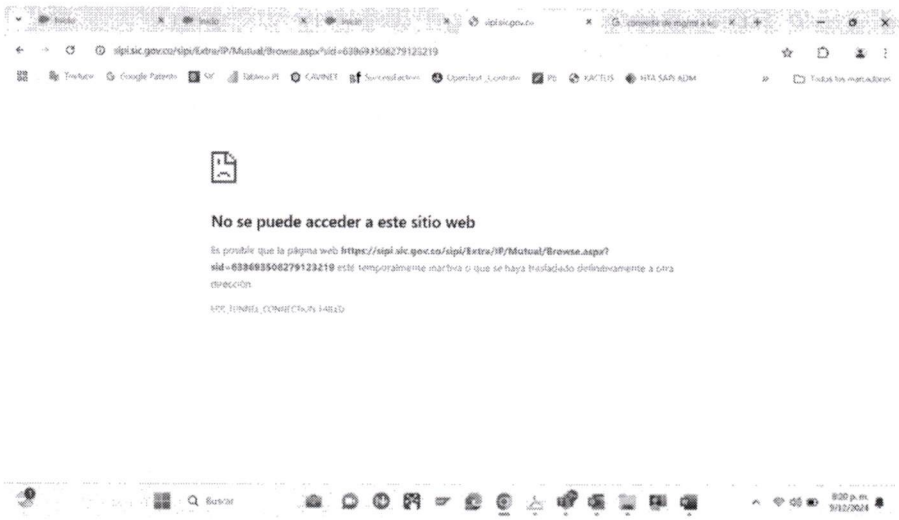
Yang, J., Zhang, Z., Xu, X. et al. (2012) Superhydrophilic/superoleophobic coatings, J. Mater. Chem. 22, 2834-2837.

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.

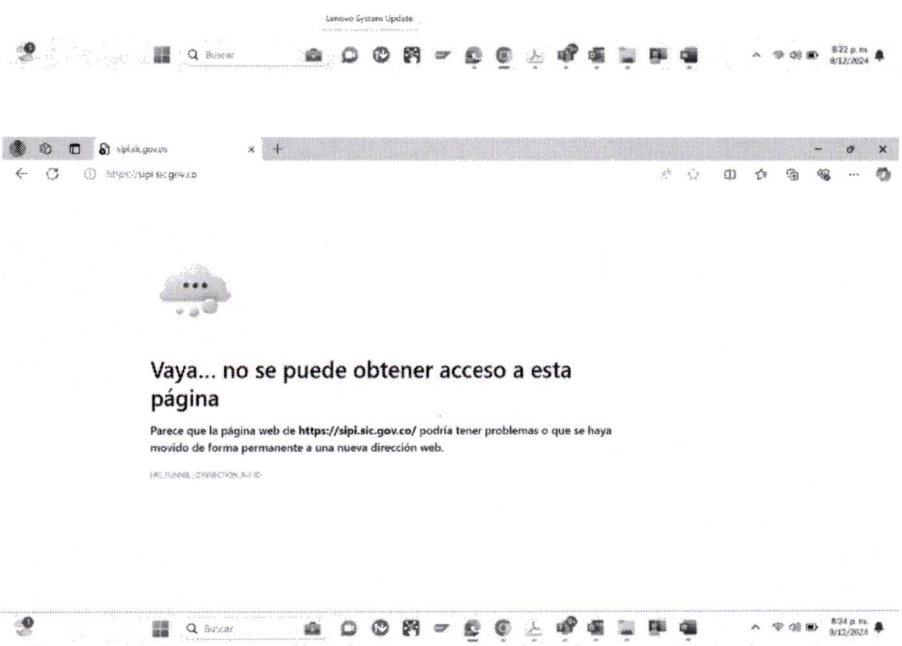
Yuan, T., Meng, J.Q., Hao, T.Y., Wang, Z.H., and Zhang, Y.F. (2015) A scalable method toward superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes for effective oil/water emulsion separation, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 14896-14904.

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.

Pantallazos que evidencian, que si bien se pudo ingresar a pagina web de la SIC, no fue factible ingresar directamente a la plataforma SIPI.









No se puede acceder a este sitio web

Es posible que la página web **https://sipi.sic.gov.co/sipi/extra/** esté temporalmente inactiva o que se haya trasladado definitivamente a otra dirección.

ERR_TUNNEL_CONNECTION_FAILED





No se puede acceder a este sitio web

Es posible que la página web **https://sipi.sic.gov.co/** esté temporalmente inactiva o que se haya trasladado definitivamente a otra dirección.

ERR_TUNNEL_CONNECTION_FAILED



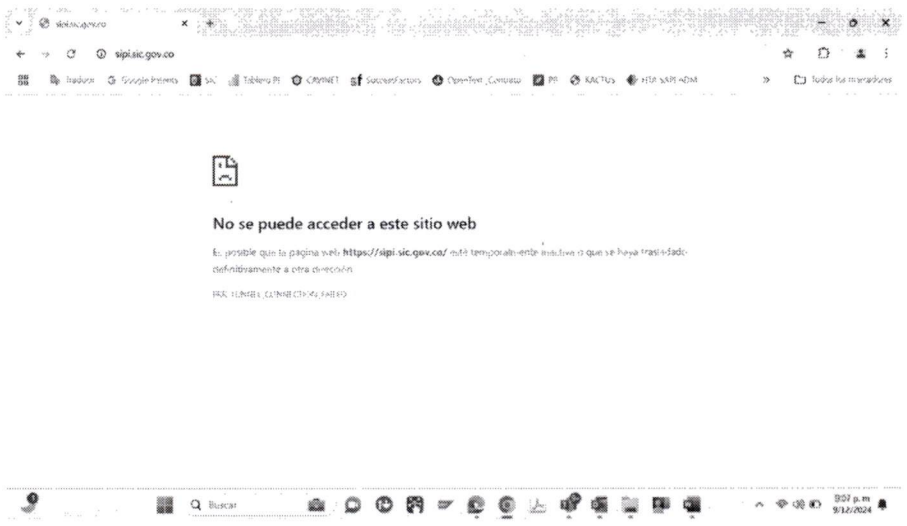


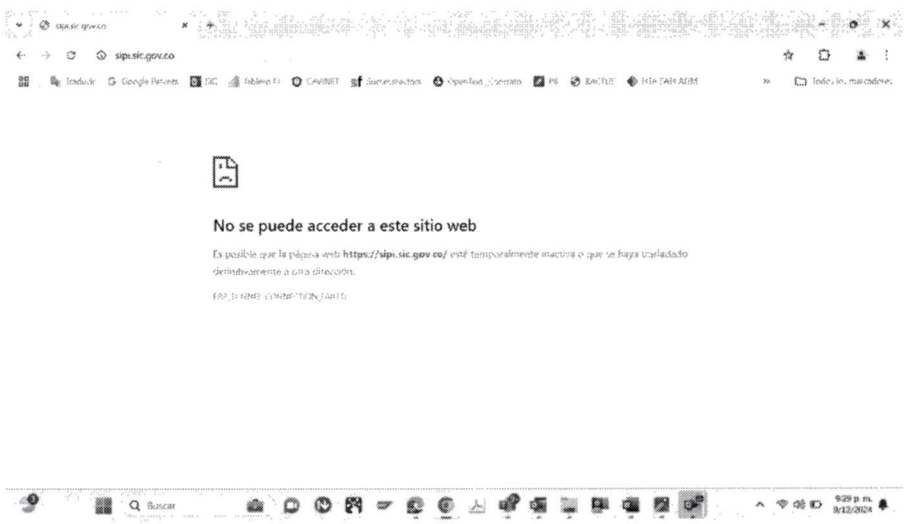
Vaya... no se puede obtener acceso a esta página

Parece que la página web de https://sipi.sic.gov.co/ podría tener problemas o que se haya movido de forma permanente a una nueva dirección web.

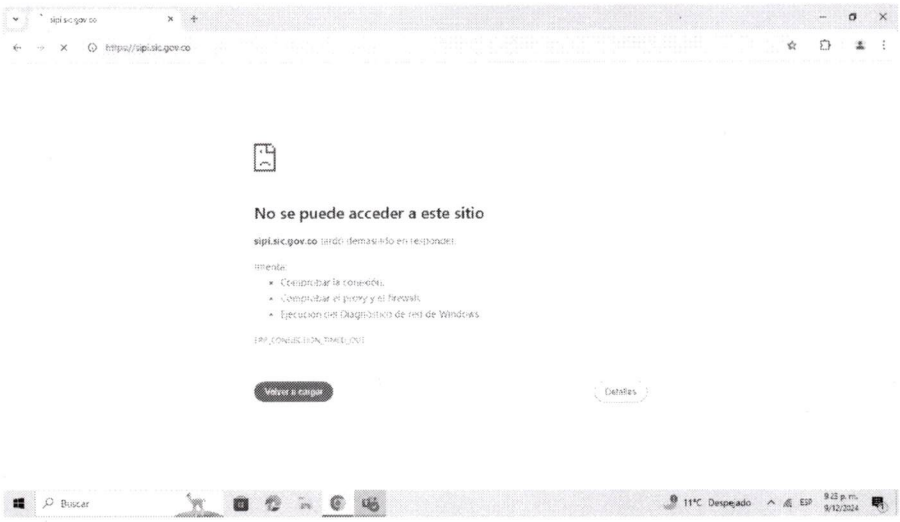
ERR_TUNNEL_CONNECTION_FAILED




sipi.sic.gov.co
No se puede acceder a este sitio web
Es posible que la página web https://sipi.sic.gov.co/ esté temporalmente inactiva o que se haya trasladado definitivamente a otra dirección.
Buscar
9:07 p. m.
9/12/2024


sipi.sic.gov.co
No se puede acceder a este sitio web
Es posible que la página web https://sipi.sic.gov.co/ esté temporalmente inactiva o que se haya trasladado definitivamente a otra dirección.
Buscar
9:29 p. m.
9/12/2024

Pantallazo de otro portátil



Pantallazo de una plataforma Firefox

