

## DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES PETRÓLEO/AGUA MEDIANTE LA APLICACIÓN DEL BIOPOLIMERO QUITOSANO

Pérez-Calderón, J (1), Santos, M.V (1) (2), Zaritzky, N (1) (2)

(1) Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CONICET, CIC-PBA, Argentina. Dirección postal: 47 y 116 (CP. 1900)

(2) Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

e-mail: [lic.john.pecal@gmail.com](mailto:lic.john.pecal@gmail.com)

### INTRODUCCIÓN

Durante el almacenamiento y refinación de petróleo uno de los peligros más importantes para el medio ambiente es el volcado de efluentes contaminados a cuerpos de aguas. En particular en la ciudad de La Plata se encuentra emplazada la Refinería YPF que cuenta con piletas API ubicadas adyacentes a los canales donde se vierte el efluente hacia el Río Santiago. En las piletas la separación de fases ocurre por diferencia de densidad y el límite de vertido de hidrocarburos (Legislación Provincia de Buenos Aires) debe ser <30 mg/L. Sin embargo es frecuente que los efluentes generados estén emulsionados siendo difícil su separación. En este sentido una estrategia innovadora sería utilizar biopolímeros que logren desestabilizar dichas emulsiones generando la clarificación del agua para su vertido. El quitosano es un polisacárido lineal formado por cadenas de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). Este compuesto se obtiene a partir de la quitina proveniente de caparzones de crustáceos, langostinos, entre otros. El quitosano se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina. Es un biopolímero que tiene múltiples aplicaciones en alimentos, en el tratamiento de aguas, medicina etc. Es biodegradable, no tóxico y un agente coagulante y floculante. Su potencial como agente desemulsificante radica en que presenta grupos amino libres formando un polímero policatiónico que reacciona con las cargas negativas generando fenómenos de coagulación y floculación.

Los objetivos de este trabajo fueron: (a) Estudiar la acción del quitosano para la clarificación de aguas residuales de la industria del petróleo (b) analizar la capacidad desestabilizante del quitosano en solución y su poder clarificante en un sistema modelo constituido por emulsiones estables a partir de petróleo, agua y un tensioactivo aniónico biodegradable (dodecilsulfato de sodio) (c) analizar el fenómeno de desestabilización mediante la medición de turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y Potencial-Z.

## ACTIVIDADES y METODOLOGÍA

Se trabajó con emulsiones petróleo/agua estables con una concentración de 2550 ppm de petróleo. La fase acuosa se preparó mezclando agua destilada y un agente tensoactivo aniónico biodegradable, dodecil sulfato de sodio (SDS), siendo su concentración  $3.5 \times 10^{-3} \text{M}$  (Pinotti y col., 2001). Se generó la emulsión con un equipo Ultra Turrax T-25 (Janke & Kunkel GmbH, Alemania) a una velocidad de 13500 revoluciones/min durante 5 minutos. Se determinó el tamaño de gota de la emulsión utilizando un microscopio Leica DMLB (Wetzlar, Alemania). Asimismo se midió la demanda química de oxígeno (DQO) que es un indicador de la materia orgánica presente.

La capacidad de desestabilización de las emulsiones y la acción clarificante del biopolímero se estudió agregando quitosano (0.5%p/v) disuelto en medio ácido. La dosis se fue incrementando desde los 50 a 830 mg de quitosano por litro de emulsión. La turbidez residual se midió espectrofotométricamente a una longitud de onda de 500nm. Se monitoreó el proceso de clarificación utilizando un Turbiscan, (Beckman Coulter; Fullerton, USA) instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz que mide la transmitancia y retrodispersion (Backscattering). Además se midió el potencial-Z con un Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, USA). Este parámetro indica la atmósfera iónica en la proximidad de una partícula cargada y cómo actúan las fuerzas eléctricas en el marco de la teoría de la doble capa eléctrica (capa Stern y capa difusa).

## RESULTADOS

La emulsión petróleo/agua presentó una DQO de 6442 mg/L y resultó estable en el tiempo. Utilizando las micrográficas se calcularon los diámetros promedios de las gotas de petróleo (teniendo en cuenta la frecuencia volumétrica)  $D [4,3]=13.13 \mu\text{m}$ .

La emulsión estabilizada con SDS presentaba un potencial Z negativo -83.35 mV, al agregar el quitosano se observó rápidamente la formación flóculos y una clara desestabilización debido a la neutralización de cargas. A medida que se aumentaba la dosis se favorecía la desestabilización, sin embargo un exceso provocaba la re-estabilización de la emulsión (repulsión por exceso de cargas positivas). Se encontró entonces que existe una dosis óptima de 500 mg/L, donde hay dos fases bien marcadas, una corresponde a los flóculos que sedimentan y la otra fase clarificada. Si la dosis de quitosano es insuficiente (<500 mg/L) la coagulación-floculación resulta incompleta observando mayor turbidez. Estas conclusiones se comprobaron con la

medición del potencial-Z que dio para el sobrenadante clarificado en su punto óptimo - 0.3 mV, valor cercano a carga cero, y en la situación de sobredosificación +21.09 mV.

La generación de la interfase petróleo – agua a medida que sedimentaba la fase oleosa se monitoreó mediante los perfiles de backscattering en función de la longitud de la celda de medida y el tiempo transcurrido. Es interesante marcar que la clarificación del agua se alcanzaba en tiempos menores a 3 horas, lo cual es un muy ventajoso desde el punto de vista industrial.

## CONCLUSIONES

Se aplicó quitosano para el proceso de clarificación de efluentes emulsificados. Específicamente estas emulsiones estaban constituidas por petróleo y agua, además de un surfactante iónico para mejorar su estabilidad. El quitosano al ser un biopolímero policatiónico alcanzó una alta eficacia para desestabilizar las emulsiones. Se analizaron distintas dosis y se encontró que existe un punto óptimo en el cual se produce la sedimentación de flóculos y una clara interfase entre la zona clarificada superior y fase oleosa sedimentada. Un exceso de quitosano provoca una re-estabilización debido a la repulsión de cargas positivas en la solución. Se estudiaron las cargas de los compuestos disueltos mediante el potencial-Z en la emulsión estable, luego de añadir quitosano y en la zona clarificada. Se analizó el fenómeno de la desestabilización de estas emulsiones utilizando distintas técnicas como: turbidimetría, registros fotográficos, demanda química de oxígeno, y mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz.

Es importante resaltar que la velocidad de desestabilización es alta (menos de 3 horas) resultando el quitosano un potente agente desestabilizador y una opción atractiva para tratamiento de efluentes. Asimismo proviene de residuos de la industria pesquera Argentina, por lo tanto su uso resulta en una alternativa sustentable.

## REFERENCIAS

Pinotti, A., Bevilacqua, A., & Zaritzky, N. (2001). *Journal of Surfactants and Detergents*, 4: 57-63.