

Aplicación del biopolímero quitosano para la coagulación/floculación de efluentes emulsionados de petróleo

JOHN PÉREZ-CALDERÓN*, VICTORIA SANTOS**/**
Y NOEMÍ ZARITZKY*/**28

Resumen

Los efluentes producidos por las refinerías de petróleo generan emulsiones estables petróleo/agua. Estos son tratados con diferentes técnicas, la más frecuente es la coagulación/floculación (C/F) en la cual los efluentes se desestabilizan por el agregado de coagulantes como las poliacrilamidas, cuya desventaja radica en que los productos derivados de su hidrólisis son tóxicos para la salud humana. Respondiendo a estos problemas el uso de biopolímeros que puedan desestabilizar estas emulsiones resulta una alternativa atractiva y eco-compatible. El Quitosano (QS) es un polisacárido lineal que se obtiene de desechos de la industria pesquera. Es un biopolímero no-tóxico, biodegradable y presenta grupos amino libres confiriéndole carácter de polielectrolito catiónico, capaz de generar la C/F.

En este trabajo se estudió la acción del QS para la clarificación de efluentes petróleo/agua donde la emulsión presentaba estabilidad debido al efecto de un tensioactivo aniónico (dodecil sulfato de sodio,

SDS). Utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) con un diseño central compuesto rotatable (DCCR) se determinaron las condiciones óptimas de desestabilización en función de la concentración de QS y SDS. En el caso donde la concentración inicial de crudo fue 1.47g/L la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57g/L, respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente. El proceso de C/F ocurre en menos de 3 horas logrando una excelente clarificación del efluente (turbidez residual <6 % con una remoción de hidrocarburos cercana al 98.61%). Asimismo, un 66% del volumen total tratado corresponde efluente clarificado. Los resultados obtenidos indican que el QS es un potente agente desestabilizador de acción rápida y una opción sustentable para el tratamiento de efluentes.

Introducción

Los efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo son desechos de la industrialización del crudo y manufacturación de diferentes productos petroquímicos (Harry, 1995). Estos descartes deterioran los cuerpos de agua al momento de su volcado causando problemas de contaminación (Wake, 2005), dichos efluentes se componen de materia oleosa y compuestos tóxicos orgánicos formando emulsiones estables petróleo/agua (O/W). Entre los tratamientos usados para la eliminación de dichas O/W se lleva a cabo métodos fisicoquímicos, siendo los procesos de coagulación/floculación (C/F) los más importantes (Diy'uddee et al., 2011). El proceso de C/F consiste en la adición de un coagulante, produciendo la neutralización de la capa superficial de coloides o la fase dispersa de O/W generando la desemulsificación. Después de este proceso se presenta la floculación, en la cual las partículas desestabilizadas se agregan formando flóculos que sedimentan (Yang *et al.*, 2016).

Generalmente entre los coagulantes empleados se encuentran sales inorgánicas como sulfato de hierro o aluminio y cloruro de poli-aluminio; la principal desventaja de estos compuestos es la producción de grandes volúmenes de lodos tóxicos (Yin, 2010). Además, en la región clarificada existe posibilidad de la solubilización de especies químicas como sales de aluminio las cuales producen efectos neurodegenerativos (Ahmad *et al.*, 2006, Bondy 2016).

Otro tipo de coagulantes son los de naturaleza polimérica (CP). Un ejemplo de los CP son las poliacrilamidas que presentan como desventaja la toxicidad de los monómeros residuales (acrilamida y etilenimina) que no reaccionan en la C/F o que quedan libres en los procesos de hidrólisis; dichos compuestos son peligrosos y producen efectos neurotóxicos (Dao *et al.*, 2016).

Teniendo en cuenta que los compuestos usados convencionalmente para el tratamiento de este tipo de efluentes no responden a la sostenibilidad ambiental, una estrategia alternativa es utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente y la salud humana. Entre los polielectrolitos catiónicos naturales usados en el tratamiento de efluentes industriales se encuentra el quitosano (QS) (Emelko y Brown, 2004); este biopolímero es un polisacárido lineal de amplia aplicación en campos como medicina, alimentos, y remediación de efluentes.

El QS se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina. La quitina es el segundo polímero natural más abundante, sólo superado por la celulosa, por lo que constituye un importante recurso renovable. La quitina se extrae de los caparazones de crustáceos, tales como cangrejos, camarones, etc. (Lizardi-Mendoza *et al.*, 2016).

El QS está formado por cadenas de β -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada); su principal diferencia con la quitina es la presencia de grupos amino ($-NH_2$) que le confieren carácter de polielectrolito catiónico natural en medio ácido con importantes aplicaciones tecnológicas (Zhang *et al.*, 2016). El QS es un biopolímero de gran interés, debido a que se

puede obtener a partir de los desechos residuales provenientes de la industria pesquera, por ende, posee un alto valor agregado.

Al ser el QS un polielectrolito catiónico, la densidad de carga a lo largo de la cadena polimérica y su movilidad molecular se ve afectada por el grado de desacetilación (DD). Estas propiedades, junto con la hidrofobicidad pueden jugar un papel importante en las interacciones del QS con moléculas anfifílicas comunes en los efluentes emulsionados como son los tensioactivos (TA). La presencia de TA en los residuos O/W de hidrocarburos permite que contaminantes orgánicos hidrófobos sean persistentes en la fase acuosa, mejorando la solubilidad aparente de dichos contaminantes por presencia de sistemas micelares (Volkerling et al., 1998).

La presencia de TA en O/W hace que las emulsiones sean sistemas estables. Dentro de los TA estudiados que generan interacciones con el QS se encuentra el dodecil sulfato de sodio (SDS); este es un TA de carácter aniónico y tiene además un alto grado de biodegradabilidad (Marguesin y Schinner, 1998). Cuando se agrega SDS a una emulsión en concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica (CMC), el TA confiere carga negativa a la emulsión, por tal motivo la adición de QS (polielectrolito catiónico) como agente desestabilizador neutraliza las cargas negativas generando la C/F. Barreiro Iglesias et al., (2005) y Petrovic et al., (2016) han reportado que el uso de SDS en concentraciones superiores a la CMC genera complejos SDS-QS formando hidrogeles insolubles en medio acuoso; la formación de estos hidrogeles es indeseable en los procesos de C/F en sistemas emulsionados.

Los objetivos del presente capítulo son: (a) estudiar la acción del QS y el SDS para la clarificación de efluentes emulsionados de O/W, determinando la turbidez residual, la longitud relativa de la zona clarificada, la demanda química de oxígeno, concentración de hidrocarburos totales y potencial-Z; (b) aplicar la metodología de superficie de respuesta y diseño central compuesto rotatable para modelar y optimizar la influencia de las dosis de QS y SDS (variables de operación) en el proceso de desestabilización; c) optimizar las dosis de QS

y SDS por medio de la técnica estadística de deseabilidad; d) validar el modelo predictivo y desarrollar un método práctico basado en los resultados optimizados que permita la aplicación de dosis adecuadas de QS y SDS en la clarificación de emulsiones de crudo de petróleo/agua; y e) analizar la cinética de desemulsificación a partir de registros fotográficos y mediciones basadas en el fenómeno de la dispersión estática de la luz.

Sistemas modelo de efluentes emulsionados O/W y ensayos de coagulación-floculación C/F. Métodos experimentales aplicados

Se formularon inicialmente diferentes sistemas emulsionados en los cuales se varió la concentración de crudo de petróleo y de SDS. Luego se probaron distintas dosis de QS necesarias para la C/F del proceso. Para analizar la influencia del QS como agente de C/F se midieron los siguientes parámetros: porcentaje de turbidez residual (%TR), longitud relativa de la zona clarificada (CL), potencial-Z (PZ) y demanda química de oxígeno (DQO). Se realizó la optimización aplicando un diseño central compuesto rotatable (DCCR) mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) y la herramienta estadística de función de conveniencia o deseabilidad. Por último, la cinética del proceso C/F, se estudió utilizando la técnica de dispersión estática de la luz.

Los sistemas emulsionados con los que se trabajó se formularon a partir de: i) petróleo (crudo) procedente de la Patagonia Argentina; la caracterización de este material fue provista por Refinería YPF La Plata y se describen en la Figura 63; ii) agua potable; y iii) como agente estabilizante SDS (Biopack, Argentina, $PM=288.37g/mol$). Las emulsiones se obtuvieron con equipo Ultral Turrax T-25 (Janke & Kunkel GmbH, Staufen, Alemania) a velocidad de 13500rpm durante 5 min.

Tabla 1. Principales características físicas y químicas del crudo usado.

Densidad	0.8855 g/ml
Agua	0.560 % p/p
Sales	60.0 mg/kg
Sedimento	0.038 % p/p
Número Ácido	0.8220 mg KOH/g
Azufre	0.1890 % p/p
Viscosidad cinemática/40°C	30.4 mm ² /s
Punto de Escurrimiento	-6 °C

Figura 63. Principales características físicas y químicas del crudo usado.

El diámetro promedio de las gotas de petróleo, dependiente del volumen (D [4,3]) de las emulsiones O/W obtenidas fue de 13.13 μm , según micrografías obtenidas con una cámara DC 100 (Leica Microscopy Systems Ltd., Heerbrugg, Suiza) acoplada a un microscopio.

El rango de concentración de SDS para formular las emulsiones es importante para evitar que un exceso de SDS genere hidrogeles con el QS, por lo tanto, se determinó la CMC de SDS a diferentes valores de pH utilizando un procedimiento conductimétrico (Khan y Shah, 2008) mediante un equipo CD-4318SD (Lutron, Taiwán). Para estudiar el proceso de C/F se usó QS en solución al 0.5% (p/v); esta se preparó a partir de QS comercial marca Sigma disuelto en ácido acético 1.5% (v/v). El QS usado tenía un DD de 82.9% determinado por medio de titulación potenciométrica y peso molecular de 5.75×10^5 g/mol calculado por método viscosimétrico usando el viscosímetro capilar de Ostwald. Los ensayos de C/F se realizaron de forma discontinua añadiendo diferentes volúmenes de QS en solución a las emulsiones de O/W; la mezcla se agitó durante 30s con un vortex Arcano modelo Hx-2000-1 (Arcano, Zhejian, China) a 1200rpm.

La concentración de hidrocarburos totales se determinó por medio de la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) usando como solvente tetracloroetileno (DECC, 2017).

Turbidez residual y longitud relativa del clarificado: Se calculó la densidad óptica (D^{500}) de la emulsión con y sin agregado de QS a 500nm usando Espectrómetro UV-VIS 1240 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japón). El %TR se obtiene con la Ec. (1).

$$\%TR = \frac{D_{\text{sobrenadante}}^{500}}{D_{\text{Emulsión}}^{500}} \times 100.$$

(1)

donde $D_{\text{sobrenadante}}^{500}$ es la absorbancia de la emulsión con agregado de QS y $D_{\text{Emulsión}}^{500}$ es la absorbancia de la emulsión sin QS.

La longitud relativa del clarificado (CL) se determinó tomando registro fotográfico de los ensayos en tubos de vidrio después de la adición del QS. Las fotografías se analizaron usando el software ImageJ. CL se calculó usando la Ec. (2), donde $X_{\text{clarificado}}$ es la longitud de la zona clarificada y $X_{\text{emulsión}}$ es la longitud de la emulsión sin desestabilizar.

$$CL = \frac{X_{\text{clarificado}}}{X_{\text{emulsión}}}.$$

(2)

Demanda química de oxígeno: La DQO se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mg O_2/l). Es un método analítico en química ambiental para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620nm (Hach Método No.8000). Los re-

sultados de DQO se expresan como porcentaje de DQO removido (%DQO) y se determinó según la Ec.

$$\%DQO = \frac{DQO_{emulsión} - DQO_{clarificado}}{DQO_{emulsión}} \times 100.$$

(3)

Potencial zeta: Se midió el PZ utilizando un equipo Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z (Horiba Instruments Inc., Kyoto, Japón), provisto de un diodo laser JUNO modelo 10G-HO (Showa Optronics Co., Ltd., Yokohama, Japón) operado a 532 nm. La medida del potencial zeta consiste en determinar la carga en la superficie externa del coloide, basándose en la teoría de la doble capa eléctrica. El potencial zeta permite conocer el comportamiento del coloide (movilidad electroforética) durante diferentes condiciones del proceso (pH, concentración y tipo de sales).

Efecto del agregado de SDS para generar el proceso de C/F

La Figura 64 muestra el efecto del agregado de SDS para generar un adecuado proceso de C/F reflejado en un bajo valor de %TR de las emulsiones luego de adicionar QS. En sistemas con SDS y con una adecuada concentración de QS (0.79 g/L) se generó una reducción del %TR en la zona clarificada de los sistemas emulsionados estudiados; esto ocurre por mecanismos de neutralización de cargas superficiales correspondiente a la interacción del tensioactivo aniónico (SDS) con el QS (Bratskaya *et al.*, 2006). Si la cantidad de QS adicionada es baja (<0.79 g/L), la C/F es incompleta debido a que la cantidad de cargas positivas aportadas son insuficientes y por ende no se logran neutralizar los aniones de la fase dispersa, quedando en suspensión una fase

oleosa estable. La sobredosificación de QS (>0.79 g/L) genera un incremento en el %TR con respecto a la dosis adecuada de desestabilización; esto ocurre porque un aumento excesivo de QS puede generar una repulsión (impedimento estérico) entre las moléculas del biopolímero provocando una parcial re-estabilización de las partículas O/W (Rodríguez *et al.*, 2002). Este efecto no es deseable por ello es necesario determinar la dosis óptima, que en estos experimentos resultó 0.79 g/L.

Optimización del proceso de Coagulación /Floculación mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) y función deseabilidad

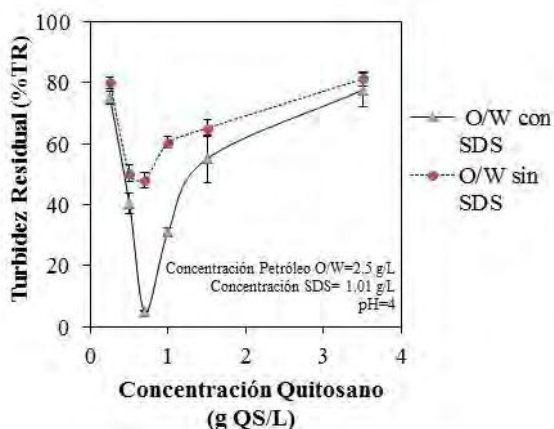


Figura 64. Turbidez residual ($n=3$) con y sin SDS después de la adición de QS. Barras de error corresponde a desviación estándar.

Una vez comprobada la capacidad del QS como agente C/F se procedió a encontrar la dependencia de las diferentes respuestas analizadas (%TR, CL, %DQO y PZ) con los factores más importantes que inciden en la clarificación: la concentración de SDS y QS. Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) planteando un diseño central compuesto rotatable (DCCR) (Box y Draper, 1987) en

el cual se estudió la C/F de las emulsiones petróleo/agua con distintas concentraciones de petróleo (0.40, 1.00, 1.47 y 2.55 g/L). Para la generación de la superficie de respuesta se definieron dos factores: (i) concentración de SDS para la formulación de distintas emulsiones, (ii) concentración de QS necesario para la optimización del proceso de C/F. Este diseño contó con cinco replicados en el punto central y como respuesta se analizó el %TR, %DQO, CL y PZ. Los ensayos y variables codificadas se muestran en la Tabla 2; para el caso del SDS se trabajó siempre por debajo de la CMC. Se propuso un modelo cuadrático de segundo orden (Ec. (4)) donde \hat{Y} es la respuesta predicha (variable dependiente, %TR, %DQO, CL y PZ.), X_{SDS} y X_{QS} son las variables independientes (concentraciones de SDS y QS respectivamente expresadas en g/L) y β_i son los coeficientes del modelo siendo el subíndice $i=1$ para SDS y 2 para QS.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

(4)

Los resultados se obtuvieron usando el programa SYSTAT 12.0 (Systat Software, Evanston, IL, USA), con una metodología de eliminación tipo *stepwise* para determinar los términos significativos de la Ec. (4). Para realizar el análisis estadístico obtener los diferentes coeficientes de la Ec. (4) se requiere la utilización de tres cifras significativas, de esta forma se puede realizar el análisis de la distribución de residuos, la función *Lack of fit* y el coeficiente de correlación (R^2) para evaluar los modelos matemáticos aplicados.

Para el proceso de optimización, se utilizó la metodología estadística de “conveniencia o deseabilidad”, d, para optimizar las respuestas múltiples teniendo en cuenta el diseño experimental utilizado. Esta metodología se basa en que la calidad de un proceso tiene múltiples características, las cuales son evaluadas y se asegura el éxito del proceso cuando se cumplen los límites “deseados” (Myers *et al.*, 2004).

La metodología consiste en determinar un valor de deseabilidad (d_j) representado por la función $d_j(Y_j)$ para cada respuesta $Y_j(x_i)$ del CCRD. En nuestro caso, las respuestas son %TR, CL, % DQO y PZ, por ende, $j=4$. La función $d_j(Y_j)$ asigna números entre 0 y 1; cuando $d_j(Y_j)=0$ representa un valor totalmente indeseable de $Y_j(x_i)$ y por el contrario si $d_j(Y_j)=1$ se obtiene un valor de respuesta ideal o completamente deseable.

Cada respuesta Y_j puede ser maximizada o minimizada (Derringer y Suich, 1980), para el caso de la C/F el %TR y el PZ fueron minimizados; por el contrario, CL y %DQO fueron maximizados. Por lo tanto, para cada respuesta se obtuvo un valor diferente de d_j ; es posible combinar los valores de d_j para obtener un valor de conveniencia global (D). El valor D se calcula utilizando la media geométrica de los valores d individuales (Derringer y Suich, 1980; Harrington, 1965). El valor de D global se calcula de acuerdo a la Ec. (5) donde k es el número de respuestas, en nuestro caso cuatro.

$$D = \left(\prod_{j=1}^k d_j(Y_j) \right)^{\frac{1}{k}} .$$

(5)

Aplicando la MSR y el DCCR planteado para las diferentes concentraciones de crudo (Figura 65), se obtuvieron los coeficientes (β_j) de la Ec. (4), usando la metodología *stepwise* con el *software* SYSTAT 12.0.

Tabla 2. Diseño experimental usado para aplicar la metodología de superficie de respuesta con los códigos correspondientes.

SDS = concentración de dodecilsulfato de sodio, QS = concentración de quitosano.

Experimento	Concentración de petróleo en la emulsión g/L.								Variable codificada	
	2,55		1,47		1,00		0,40			
	Concentraciones de SDS y QS (g/L.)									
	SDS	QS	SDS	QS	SDS	QS	SDS	QS	X _{SDS}	X _{QS}
1	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
2	1.298	1.257	0.756	0.727	0.510	0.492	0.216	0.197	1	1
3	1.298	0.419	0.756	0.243	0.510	0.164	0.216	0.065	1	-1
4	0.721	0.419	0.409	0.243	0.280	0.164	0.101	0.065	-1	-1
5	0.721	1.257	0.409	0.727	0.280	0.492	0.101	0.197	-1	1
6	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
7	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
8	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
9	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
10	1.009	1.429	0.583	0.826	0.395	0.559	0.159	0.224	0	1.41
11	1.416	0.837	0.828	0.485	0.557	0.328	0.239	0.131	1.41	0
12	1.009	0.247	0.583	0.144	0.395	0.097	0.159	0.038	0	-1.41
13	0.603	0.837	0.337	0.485	0.232	0.328	0.078	0.131	-1.41	0

Figura 65. Diseño experimental usado para aplicar la metodología de superficie de respuesta con los códigos correspondientes. SDS = concentración de dodecilsulfato de sodio, QS = concentración de quitosano.

Los términos obtenidos se presentan en la Figura 66 para cada una de las concentraciones de crudo y respuestas analizadas

							R ²	Función falta de ajuste (Valor-p)
2.55 g petróleo/ L								
%TR	351 (4)	-520 (7)	-206(4)	252 (3)	106 (2)	29 (3)	0.997	0.862
CL	-2.9 (0.4)	5.5 (0.7)	2.1 (0.4)	-2.7 (0.3)	-1.16(0.07)	-0.23 (0.08)	0.981	0.937
%DQO	-274 (18)	531 (29)	198 (17)	-260 (13)	-110 (6)	-24 (1)	0.996	0.996
PZ	339 (5)	-515 (7)	-208 (4)	249 (3)	106 (2)	30 (3)	0.998	0.624
1.47 g petróleo/ L								
%TR	344 (2)	-864 (7)	-373 (4)	731 (5)	356 (3)	49(5.0)	0.999	0.874
CL	-3.2 (0.5)	10 (1)	4.2 (0.8)	-8.8 (0.9)	-4.1 (0.5)	-0.80(0.09)	0.981	0.921
%DQO	-350 (21)	1106(366)	470 (23)	-934 (14)	-452 (69)	-93 (1)	0.962	0.959
PZ	293 (2)	-752 (6)	-325 (4)	635 (5)	306 (25)	49 (4)	0.997	0.956
1.00 g petróleo/ L								
%TR	333 (2)	-1253(10)	-519 (6)	1550 (12)	681 (6)	184 (11)	0.999	0.998
CL	-2.6 (0.9)	13 (3)	4.9 (0.9)	-16 (5)	-7.0 (0.9)	-1.5 (0.4)	0.946	0.992
%DQO	-250 (6)	1265(333)	454 (19)	-1613(390)	-670 (19)	-61 (2)	0.950	0.892
PZ	246 (3)	-947 (11)	-394 (6)	1162 (12)	489 (3)	187 (11)	0.950	0.914
0.40 g petróleo/ L								
%TR	249 (5)	-2079 (52)	-1239(40)	6385(146)	4183(110)	910 (76)	0.999	0.573
CL	-2.7 (0.3)	32 (3)	17 (2)	-98 (8)	-64 (6)	-11 (9)	0.990	0.946
%DQO	-263 (41)	3134(395)	1578(302)	-9683(512)	-5581(838)	-1161 (579)	0.978	0.747
PZ	181 (5)	-1581(48)	-931 (37)	3006 (47)	4814 (63)	908 (155)	0.999	0.690

%TR=Turbidez residual, CL=Longitud relativa de la zona clarificada, %DQO=Demanda química de oxígeno removida, PZ=Potencial Z

Figura 66. Coeficientes determinados de la regresión usando la metodología de superficie de respuesta para cada una de las respuestas analizadas; parámetros estadísticos (coeficiente de correlación R2 y función falta de ajuste, valor-p). Valores en paréntesis corresponden a desviación estándar. 1 = SDS; 2 = QS.

Para todos los casos la prueba de falta de ajuste y el coeficiente de correlación (R2) mostraron la excelente concordancia del modelo con los datos experimentales (Gan *et al.*, 2007). En la Figura 67 se muestran las superficies de respuesta obtenidas para una concentración de 1.47g petróleo/L.

Después de conocer los coeficientes de la Ec. (4) para describir las respuestas analizadas en las distintas concentraciones de crudo, se definieron funciones de deseabilidad (d_j). En la Tabla 4 se presentan los valores óptimos de SDS y QS. La deseabilidad global (D) se calculó mediante la Ec. (5). Para las cuatro concentraciones de petróleo ensayadas la $D > 0.9$; esto indica que el proceso de optimización fue satisfactorio, por lo cual aplicando la función D se estimaron las cantidades óptimas de SDS y QS necesarias para generar el proceso de C/F a partir de los modelos matemáticos.

Para verificar experimentalmente si las cantidades óptimas de SDS y QS calculadas para generar el proceso de desemulsificación (Figura 68) son las adecuadas, se formuló una emulsión con una con-

concentración de petróleo de 1.47g/L utilizando la concentración de SDS determinada mediante la función D (0.57g/L, Tabla 4). Esta emulsión fue tratada con la cantidad de QS obtenida mediante la optimización matemática (0.46g/L, Figura 68) produciéndose un adecuado proceso de C/E.

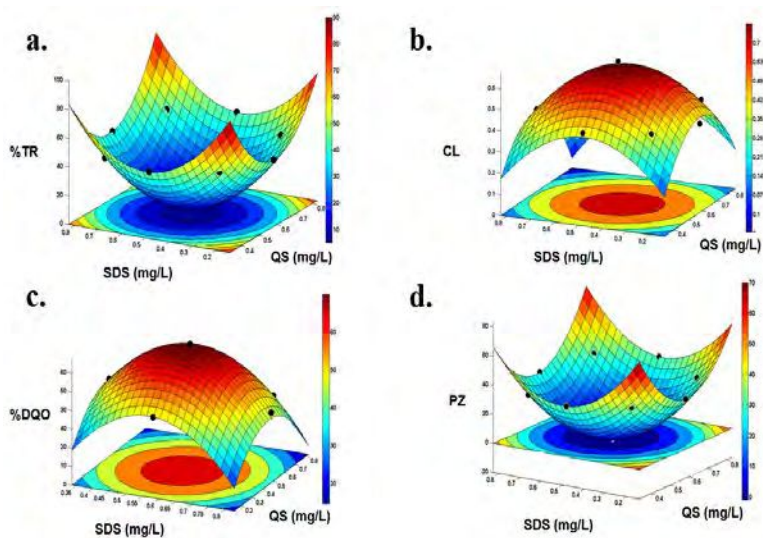


Figura 67. Superficie de respuesta para: a) Turbidez residual (%TR), b) Demanda química de oxígeno removida (%DQO), c) longitud relativa del clarificado (CL), d) potencial zeta (PZ). Deseabilidad global y verificación del modelo

	Concentración de petróleo (g/L)			
	2.55	1.47	1.00	0.4
	RP	RP	RP	RP
%TR	8.9 (0.3)	5.3 (0.2)	7.1(0.2)	11.0(0.6)
CL	0.56 (0.03)	0.66 (0.04)	0.53(0.07)	0.70(0.03)
%DQO	67 (1)	73 (1)	65 (7)	72(5)
PZ	-1.1 (0.4)	-0.8(0.2)	0.09(0.02)	0.96(0.06)
D	0.94	0.98	0.92	0.99
Valores óptimos				
SDS(g/L)	0.99	0.57	0.38	0.15
QS (g/L)	0.79	0.46	0.32	0.16

%TR= Turbidez residual, CL= Longitud relativa del clarificado,
%DQO= Demanda química de oxígeno y PZ=potencial Z

Figura 68. Resultados del proceso de optimización correspondiente a las respuestas predichas (RP), valor global de conveniencia (D) y valores óptimos para el dodecil sulfato de sodio (SDS) y quitosano (QS) para cada concentración de petróleo.

Los resultados de esta verificación se muestran en la Figura 69, en la cual se observa los valores predichos por los modelos matemáticos para cada respuesta y los resultados obtenidos experimentalmente con su correspondiente intervalo de confianza (IC) al 95% para un $n=3$; con los resultados de esta verificación fue posible asegurar que las concentraciones de SDS y QS eran adecuadas, además se determinó la concentración total de hidrocarburos en el clarificado obteniéndose una reducción del 98.61%. Propuesta para determinar la cantidad de SDS y QS variando la concentración de fase oleosa.

Con los resultados de los valores óptimos de QS y SDS determinados a partir de la función D (Figura 68), se graficaron dichos valores en función de la concentración de la fase oleosa (petróleo), obteniendo una relación lineal (Figura 70), esto permitió calcular las concentraciones de SDS y QS óptimas para lograr un eficaz proceso de

clarificación en un rango de concentraciones de petróleo emulsionado comprendido en 0.4-2.5g petróleo /L.

Para probar la validez del procedimiento estadístico se formuló una emulsión de 2.00 g petróleo/L y según las regresiones lineales de la Figura 70 se establecieron las concentraciones a utilizar para lograr el proceso de C/F: 0.77g/L de SDS y 0.57g/L de QS.

Validación Experimental			
	RP	Respuesta experimental (valor promedio, n=3)	± Intervalo confianza 95 %
%TR	5.34	5.22	0.37
CL	0.66	0.68	0.03
%DQO	73.33	74.75	2.25
PZ	-0.75	-0.64	0.15

Figura 69. Respuestas predichas (RP) y experimentales (% TR = turbidez residual, CL = longitud de la zona clarificada, % DQO = demanda química de oxígeno y PZ = potencial Z, n = 3) obtenidas para la coagulación y la floculación de la emulsión con una concentración de 1.47g petróleo/L.

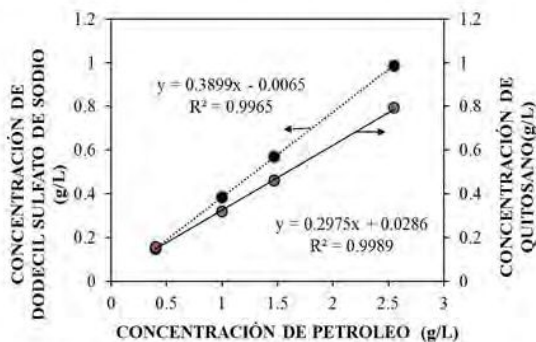


Figura 70. Relación de los valores óptimos de dodecil sulfato de sodio y quitosano.

Los resultados de dicho procedimiento se presentan en la Figura 71; en estos se ve diferentes parámetros determinados experimentalmente de la zona clarificada. En la Figura 72 se muestra la evolución en el tiempo de la desestabilización de la O/W.

Parámetro	Resultado experimental (valor promedio, n=3)	± Intervalo confianza 95%
%IR	5.1	0.4
CL	0.62	0.08
%DQO	70.6	2.8
PZ	-1.04	-0.02

Figura 71. Características de la zona clarificada obtenida del proceso de C/F emulsión de petróleo con una concentración de 2.0g/L.



Figura 72. Evolución en el tiempo de una emulsión aceite agua (O/W) formulada con 2.00g petróleo/L y 0.77g/L de SDS.

Cinética de desestabilización de las emulsiones utilizando el método de dispersión estática de la luz

La desestabilización de las emulsiones se analizó utilizando un instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz denominado Turbiscan que consta de un analizador óptico vertical de barrido QuickScan (Beckman Coulter; Fullerton, USA). Este es un instrumento capaz de analizar la estabilidad de sistemas coloidales y dispersiones concentradas, mediante la medición de la transmitancia y la retrodispersión (Backscattering, BS) de un sistema opaco atravesado por un pulso de luz correspondiente al infrarrojo cercano.

El equipo permite hacer varias mediciones a diferentes tiempos, obteniéndose una serie de perfiles de BS en función del tiempo (Pan *et al.*, 2002). Realizando sucesivos barridos es posible registrar cambios en la estabilidad de la O/W, a medida que se genera la C/F se evidencia el frente móvil de la interfase entre la zona clarificada y el sedimento oleoso.

Se obtuvieron los perfiles de desestabilización de las emulsiones utilizando el QuickScan vertical scanning analyzer para concentraciones de 1.47g petróleo/L y 2.00g petróleo/L. En la Fig. 5a se observan los perfiles de desestabilización de una emulsión con una concentración de 1.47g petróleo/ L, la cantidad de SDS usada fue 0.57g/L y de QS 0.46g/L (según lo obtenido del proceso de optimización).

En el perfil de la Figura 73 a se evidencia el efecto C/F del QS agregado durante el tiempo analizado debido a que el %BS cambia durante los diferentes tiempos de análisis. Al agregar la dosis óptima de QS el %BS presenta un aumento que corresponde a la zona clarificada, esto crea un frente móvil entre el flóculo oleoso que sedimenta y la zona clarificada; dicho frente aumenta con el tiempo.

A $t=0$ el %BS es bajo, esto se debe a que la distribución de las gotas de petróleo emulsionado es homogénea. Cuando la longitud de la onda incidente (λ) es menor que el tamaño de la gota de la fase oleosa o no hay gota el BS aumenta, por el contrario, el BS disminuye

cuando el tamaño de la gota es mayor o hay presencia de zona turbia sedimentada (Mengual *et al.*, 1999).

Con los perfiles de BS obtenidos a distintos tiempos variando la concentración de petróleo se pudo relacionar el volumen de la zona turbia oleosa con respecto al volumen total de la muestra.

Considerando que los volúmenes en el tubo cilíndrico son proporcionales a las longitudes se determinaron los valores L/L_T (fracción volumétrica de la zona turbia en la muestra tratada). L es la longitud de la zona turbia en el tubo y L_T es la longitud total.

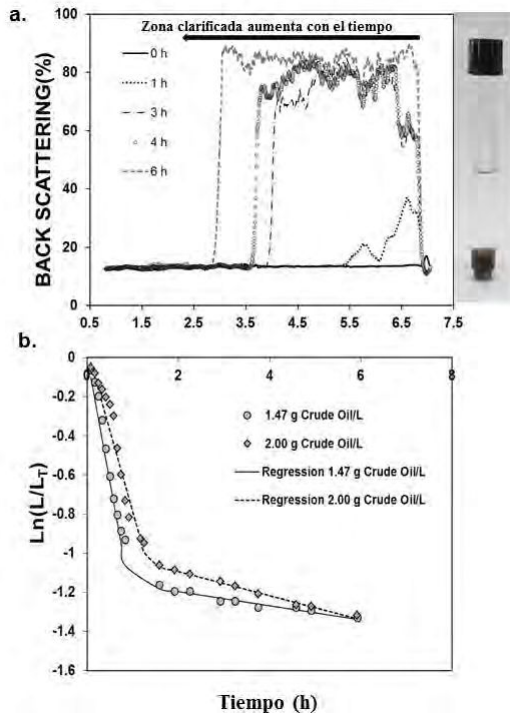


Figura 73 (a y b). Resultados de la cinética de desestabilización: a. Perfiles de BackScattering. La fotografía corresponde a la muestra a las 6h. b. Gráficas con las cinéticas de primer orden para diferentes concentraciones de crudo en las emulsiones. Símbolos son valores experimentales.

La cinética global del proceso de desestabilización se describió considerando dos etapas: i) una primera etapa en la cual predomina el fenómeno de C/F y ii) una segunda en la cual los flocúlos oleosos sedimentan (Figura 73b). Se propusieron ecuaciones cinéticas para cada una de las etapas (Ecs. (6) y (7)) considerando $L=L_{CF}+L_s$ siendo L_{CF} =longitud de zona turbia en la etapa de coagulación y floculación y L_s = longitud de zona turbia en la etapa de sedimentación.

$$\frac{dL_{CF}}{dt} = -k_{CF}L_{CF} \quad (6) \quad \frac{dL_s}{dt} = -k_sL_s \quad (7)$$

Para ambas contribuciones se planteó:

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{oCF} \cdot e^{-k_{CF}t} + L_{oS} \cdot e^{-k_s \cdot t}}{L_T} \quad (8)$$

donde t es el tiempo (min) del proceso de desestabilización a temperatura constante, L_{oCF} y L_{oS} son las longitudes (cm) iniciales para cada etapa y k_{CF} y k_s son las constantes cinéticas del proceso (1/h), C/F y sedimentación respectivamente. A tiempos largos predomina la sedimentación, por lo tanto, en la Ec. (8), el término que incluye $e^{-k_{CF}t}$ tiende a cero, obteniéndose la siguiente relación.

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{oS}}{L_T} \cdot e^{-k_s \cdot t} \quad (9)$$

Se define la fracción inicial de la zona sedimentada (α_s) como:

$$\alpha_s = \frac{L_{oS}}{L_T} \quad (10)$$

Por otro lado a cortos tiempos, la fracción que sedimenta se consideró despreciable por lo tanto en la Ec.8 el término $e^{-k_s \cdot t}$ tiende a 1, obteniendo la Ec. (11):

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{O_{CF}} \cdot e^{-k_{CF}t} + L_{O_S} \cdot e^{-k_S t}}{L_T} = \alpha_{CF} + \alpha_S \cdot e^{-k_{CF}t} \quad (11)$$

Se tuvo en cuenta como condición inicial en la celda de medición la longitud total de la muestra corresponde a la emulsión sin desestabilizar por lo tanto $L/L_T=1$. Además, la suma de las dos fracciones $\alpha_{CF} + \alpha_S=1$. En la Figura 74 se presenta los resultados obtenidos a partir de los ajustes por mínimos cuadrados aplicados indicando el sentido físico del proceso de desestabilización.

(g _{oil} /L)	k _{CF} (h ⁻¹)	α _{CF}	R ²	k _S × 10 ² (h ⁻¹)	α _S	R ²
1.47	1.28 (0.06)	0.68 (0.02)	0.98	3.61 (0.32)	0.325 (0.04)	0.94
2.00	0.83 (0.07)	0.64 (0.03)	0.94	0.62 (0.02)	0.379 (0.03)	0.99

Figura 74. Constantes cinéticas de las etapas de C/F (k_{CF}) y sedimentación (k_S) obtenidas para diferentes concentraciones de petróleo en la emulsión

Conclusiones

Los estudios realizados en emulsiones O/W mostraron que el QS es un excelente agente C/F que permite la separación del efluente en una fase acuosa clarificada y otra fase oleosa que sedimenta. En emulsiones estables donde se agrega un agente tensioactivo de carácter aniónico (SDS), el fenómeno de clarificación se ve favorecido debido a la neutralización de las cargas negativas del SDS que interaccionan con las positivas del QS, provocando la precipitación del floculo oleoso. El proceso de coagulación y floculación con posterior sedimentación se monitoreó mediante la %TR, registros fotográficos, DQO, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y potencial zeta. Se optimizó el proceso de coagulación y floculación

para distintas concentraciones de fase dispersa (petróleo). Se obtuvieron para las distintas respuestas analizadas la ecuación de ajuste del modelo permitiendo establecer las condiciones operativas óptimas de clarificación aplicando la metodología de deseabilidad global (D). En el caso donde la concentración inicial de crudo fue 1.47 g/L la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57 g/L, respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente. El proceso de C/F ocurre en menos de 3 horas logrando una excelente clarificación del efluente (turbidez residual <6% con una remoción de hidrocarburos cercana al 98.61%). Asimismo, un 66% del volumen total tratado corresponde a efluente clarificado, permitiendo que la fase acuosa cumpla con los requerimientos para el vertido en los cuerpos de agua. Por medio del análisis de la cinética de desestabilización se pudo determinar la presencia de dos etapas consecutivas en el proceso de clarificación, una primera etapa asociada a la neutralización de cargas generando el proceso de C/F y una segunda etapa que corresponde a la sedimentación del flóculo; para cada una de estas fue posible determinar la constante cinética (k_{CF} y k_s); esto se realizó para una concentración de 1.47 y 2.00 g/L de crudo. Aplicando las distintas ecuaciones propuestas para analizar el proceso de C/F y sedimentación en una O/W de concentración de 1.47 g/L la k_{CF} fue 1.28 h^{-1} (0.06) con un $R^2=0.98$ y la k_s fue 3.61 h^{-1} (0.32), con un $R^2=0.94$. Asimismo, es importante destacar que el QS es un biopolímero compatible con el medio ambiente y proviene de subproductos residuales de la industria pesquera Argentina, por lo tanto, su uso resulta en una alternativa sustentable.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las siguientes instituciones por su apoyo económico y financiero para el desarrollo del presente trabajo: Dto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad Na-

cional de La Plata, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA-CONICET-CIC-PBA) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT)-Argentina. Este trabajo se realizó en el marco del PIO “Estrategias para la Gestión Integral del Territorio. Vulnerabilidades y Procesos de Intervención y Transformación con Inteligencia Territorial. Métodos y técnicas científicas ambientales, sociales y espaciales: Dos casos en el Gran La Plata” dirigido por el Dr. Horacio Bozzano.

Bibliografía

- Ahmad, A.L.; Sumathi, S.; Hameed, B. H. (2006). “Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC”. *Chemical Engineering Journal*, 118(1), 99-105.
- Barreiro-Iglesias, R.; Alvarez-Lorenzo, C.; Concheiro, A. (2005). “Chitosan/sodium dodecylsulfate interactions: calorimetric titration and consequences on the behaviour of solutions and hydrogel beads”. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82(2), 499-505.
- Bolto, B.; Gregory, J. (2007). “Organic polyelectrolytes in water treatment”. *Water research*, 41(11), 2301-2324.
- Bondy, S. C. (2016). “Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer’s disease and age-related neurodegeneration”. *Neurotoxicology*, 52, 222-229.
- Box, G.; Draper, E.P. (1987) *Empirical model-building and response surfaces*. New York: Wiley.
- Bratskaya, S., Marinin, D., Nitschke, M., Pleul, D., Schwarz, S., Simon, F. (2004). “Polypropylene surface functionalization with chitosan”. *Journal of adhesion science and technology*, 18(10), 1173-1186.
- Dao, V.H.; Cameron, N. R.; Saito, K. (2016). “Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications”. *Polymer Chemistry*, 7(1), 11-25.

- DECC. (2018). *Methodology for the Sampling and Analysis of Produced Water and Other Hydrocarbon Discharges*. Disponible en: www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/286015/Methodology_for_the_Sampling_and_Analysis_of_Produced_Water.docx
- Derringer, G.C.; Suich, R. (1980). "Simultaneous optimization of several response variables". *Journal of Quality Technology*, 12, 214–219.
- Diya'uddeen, B. H.; Daud, W.M.A.W.; Aziz, A. A. (2011). "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review". *Process Safety and Environmental Protection*, 89(2), 95-105.
- Emelko, M.; Brown, T.; (2004). "Chitosan coagulation at low, cost-effective doses: Impacts on filtration of particles and pathogens". *Chemical Water and Wastewater Treatment*, 8, 183-189.
- Harrington, E. (1965). "The desirability function". *Industrial Quality Control*, 21, pp. 494–498.
- Harry, M.F. (1995). *Industrial Pollution Handbook*. New York: McGraw Hill. Inc.
- Khan, A. M.; Shah, S.S. (2008). "Determination of critical micelle concentration (CMC) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its CMC using ORIGIN software". *Journal Chemical Society of Pakistan*, 30(2), 186.
- Lizardi-Mendoza, J.; Argüelles-Monal, W.M.; Goycoolea-Valencia, F.M. (2016) "Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan". En: Bautista-Baños, S., Romanazzi, G., Jiménez Aparicio, A. (Eds.), *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*. Pp. 3-31. Academic Press.
- Margesin, R.; Schinner, F. (1998). "Low-temperature bioremediation of a waste water contaminated with anionic surfactants and fuel oil". *Applied microbiology and biotechnology*, 49(4), 482-486.
- Mengual, O.; Meunier, G.; Cayré, I.; Puech, K.; Snabre, P. (1999). "Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for

- concentrated emulsion and suspension instability analysis”. *Talanta*, 50 (2), 445-456.
- Myers, R.H.; Montgomery, D. C. (2002). *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments* (2nd ed.) New York: Wiley.
- Pan, L. G.; Tomás, M. C.; Añón, M. C. (2002). “Effect of sunflower lecithins on the stability of water-in-oil and oil-in-water emulsions”. *Journal of surfactants and detergents*, 5(2), 135-143.
- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., Zaritzky, N. (2018). “Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3808-3818.
- Razali, M.A.A., Ahmad, Z., Ahmad, M.S.B., Ariffin, A., (2011). “Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation”. *Chemical Engineering Journal* 166, 529–535. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.011>
- Rodríguez, M. S.; Albertengo, L. A.; Agulló, E. (2002). “Emulsification capacity of chitosan”. *Carbohydrate polymers*, 48(3), 271-276.
- Volkering, F.; Quist, J.; Van Velsen, A.F.M.; Thomassen, P.H.; Olijve, M. (1998). “A rapid method for predicting the residual concentration after biological treatment”. *Contaminated soil*, 98, 251-259.
- Wake, H. (2005). “Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62 (1), 131-140.
- Yang, R., Li, H.; Huang, M.; Yang, H.; Li, A. (2016). “A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment”. *Water research*, 95, 59-89.
- Yin, C.Y. (2010). “Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment”. *Process Biochemistry*, 45(9), 1437-1444.
- Zhang, S.; Lü, T.; Qi, D.; Zhao, H. (2017). “Flocculation performance and mechanism of chitosan-based flocculants in the treatment of

emulsified oily wastewater”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(7), 1049-1054.