

Recuperación de agua a partir de residuo peligroso tipo Y9. Ley nac. 24051

Autores: Mallea, Miguel*; Rojas, Diana; Ochoa, Yesica

Contacto: *mmallea@unlc.edu.ar

País: Argentina

Resumen

Se trabaja sobre el rompimiento de una emulsión de aceite en agua, utilizada como refrigerante y lubricante por una empresa que realiza procesos de mecanizado para obtener autopartes, la misma luego de su uso se transforma en residuo peligroso tipo Y9 (Ley N° 24051). Se desarrollaron varias metodologías para el rompimiento de la emulsión y obtener agua de una calidad adecuada para distintos usos. Es importante desde el punto de vista ambiental y un significativo ahorro económico en la cantidad de Residuo a enviar a la empresa operadora. Se sustituyen técnicas de alto costo y de mayor infraestructura, como sustancias químicas desulsionantes, calor, flotación por aire, evaporación, etc. por otras que utilizan sustancias económicas y de fácil adquisición como soda cáustica, cal hidratada, ácido muriático, lavandina, arena de construcción, arcilla, coagulante y jabón en polvo. Las alteraciones de los valores de pH y/o potencial redox del sistema producen cambios en las propiedades del aceite, agua y tensioactivo generando modificaciones en la tensión interfacial de la emulsión tratada. Trabajando con un volumen de 500 ml los mejores resultados se obtuvieron: 1.- 10 gr de cal hidratada y 10 gr de arena. 2.- 15 gramos de NaCl y 1,0 ml de muriático 3.- 10 gr de jabón en polvo y 4 gr de bentonita. Las concentraciones de aceite en agua fueron 2,0 mg/100ml., 2,3 mg/100ml y 7,6 mg/100ml respectivamente. Las determinaciones de concentración de aceite en agua se realizaron en el laboratorio Físico Químico de la Universidad Nacional de los Comechingones, utilizando la técnica SM 5220 B. El método solo requiere de un reactor con un equipo de agitación y trabajando con un proceso en Batch se pueden procesar mensualmente 1300 litros de este residuo.

1. Introducción

Uno de los serios problemas a resolver por empresas dedicadas a distintos rubros, es la generación de emulsiones aceite-agua como resultante, de sus procesos productivos, incorrecto acopio de aceites usados mezclados con agua de lluvia, aguas contaminadas con hidrocarburos etc.

Estas empresas, de acuerdo con la legislación vigente son consideradas Generadoras de residuos peligrosos y no cuentan con métodos adecuados para el tratamiento de emulsiones en forma simple y económica.

Una emulsión es una mezcla heterogénea, de dos líquidos inmiscibles que contienen una fase dispersa constituida por gotitas de líquido en un segundo líquido inmiscible. Contienen además un emulsionante que es un material tensioactivo que ayuda a la formación de la emulsión y a la estabilización de la misma.

Hay varios tipos diferentes de emulsiones como aceite en agua, agua en aceite, múltiples emulsiones, macroemulsiones, microemulsiones. La estabilidad y el aspecto de las mismas depende del tamaño de gota de la fase dispersa. Expresado el tamaño de la gota en nanómetros (nm) las emulsiones presentan las siguientes características:

> 1	Blanco
0.1 - 1.0	Azul blanco
0.05 - 0.1	Translúcido
< 0.05	Transparente

La estabilidad de la emulsión se refiere a la capacidad de la misma para resistir cambios en sus propiedades a lo largo del tiempo y depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante, degradación del aceite, dureza del agua, etc.

Hay cuatro tipos de inestabilidad en las emulsiones: floculación, coalescencia, formación de crema y sedimentación.

La floculación ocurre cuando se genera una fuerza de atracción de tipo electrostática entre las gotitas, que permite la unión de las mismas formando microfloculos y flóculos al neutralizarse de esta forma sus cargas electrostáticas. Estas interacciones de carácter electrostático que se conocen de forma genérica como fuerzas intermoleculares se clasifican en dos tipos básicos: enlaces por puente de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas electrostáticas se deben a las cargas que se encuentran en las superficies de las gotas, generadas por agentes tensioactivos como por los iones específicamente adsorbidos.

La coalescencia ocurre cuando las gotas de la fase dispersa, en este caso el aceite, chocan entre sí y se combinan para formar una gota más grande, por lo que el tamaño promedio de la gota aumenta con el tiempo y pueden constituir una fase líquida continua. Este fenómeno depende de parámetros como película interfacial, barreras eléctricas o estéricas, viscosidad de la fase continua, tamaño de la gota, relación volumen-fase, temperatura, pH, edad, salinidad, tipo de aceite y diferencia de densidades. Es una interacción atractiva que ocurre entre los grupos apolares que originan este fenómeno denominado efecto hidrófobo.

En el caso de formación de crema, denominada *creaming*, las gotas de aceite suben a la parte superior de la emulsión bajo la influencia de la flotabilidad. Generalmente no cambia el tamaño de las gotas y el fenómeno se produce por acción de la gravedad sobre las gotas de la emulsión cuya densidad es menor a la de la fase continua.

La sedimentación es el fenómeno opuesto a la formación de crema y normalmente se observa en las emulsiones de agua en aceite y ocurre cuando la fase dispersa es más densa que la fase continua y las fuerzas gravitacionales empujan los glóbulos más densos hacia el fondo de la emulsión.

Otro fenómeno que también contribuyen a la ruptura de emulsiones son procesos como la degradación del aceite por fenómenos de oxidación, que da lugar a la aparición de ácidos carboxílicos producto de esta degradación. Este proceso puede ser acelerado con el agregado de sustancias alcalinas.

En general, entre los métodos utilizados para la ruptura de emulsiones se encuentran aquellos que utilizan desemulsionantes químicos, dispersión y aglomeración por ultrasonidos, utilización de campo eléctrico y química deshidratante, tecnologías de microondas, flotación por aire, evaporación al vacío, tratamientos biológicos, utilización de membranas filtrantes etc.

La mayoría de estos métodos no son aplicables a escala industrial por el hecho de utilizan equipos que requieren una mayor infraestructura, mantenimiento, un mayor consumo de energía, de reactivos químicos, generan otro tipo de residuo peligroso, son costosos e inadecuados para el procesamiento de importantes volúmenes de efluente.

La empresa DANA SAN LUIS S.A., radicada en la localidad de Naschel provincia de San Luis, genera un volumen de aproximadamente 1300 litros mensuales de emulsión, utilizada en su proceso de mecanizado.

Este residuo peligroso está tipificado como Y9 por la Ley Nacional de residuos peligrosos 24051, y C.22. (Emulsiones o mezclas de aceites minerales y agua) por el Decreto 2092, reglamentario de la ley N° IX-0335-2004 de la provincia de San Luis.

La emulsión está constituida en un porcentaje de 5% aceite semisintético y 95 % de agua, y es enviado a una operadora de residuos peligrosos ubicada en la ciudad de San Luis, distante 110 Km de la empresa mencionada.

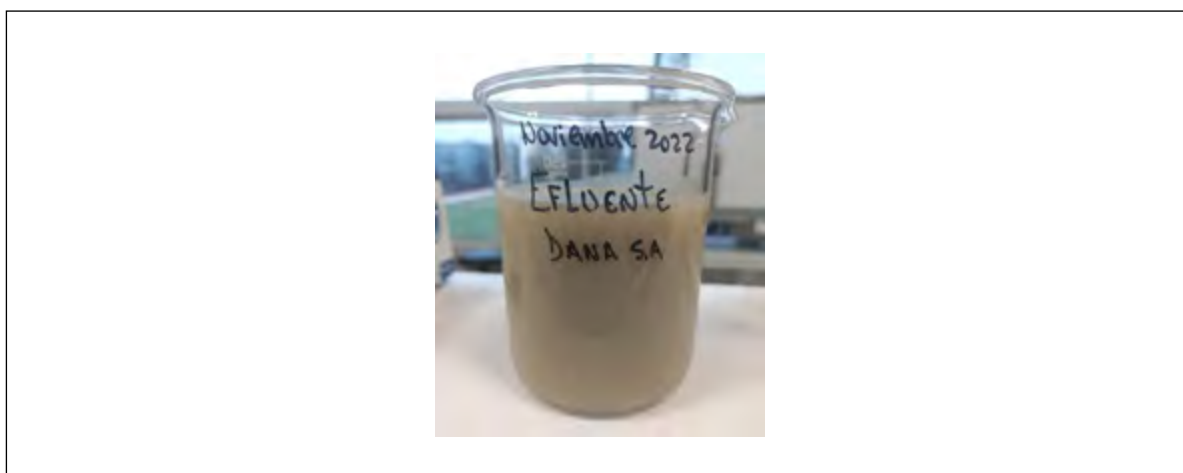
El objetivo del trabajo es el rompimiento de la emulsión para reutilizar el agua en distintas actividades, disminuir en forma importante el costo de envío de residuos peligrosos a operadora y lograr una mejora del proceso desde el punto de vista ambiental.

2. Recursos y métodos

La emulsión motivo de estudio está formada por aceite ECOCOL SSF 2014 que es un aceite lubricante de mecanizado, semi sintético, soluble en agua en una proporción de 5% y agua en una proporción de 95 %. De acuerdo con su hoja de seguridad, el aceite tiene un valor de pH = 9,3, es incompatible con oxidantes fuertes, ácidos, agentes reductores. Es tóxico para los organismos acuáticos con efecto prolongado.

La característica de la emulsión que actualmente se descarta como residuo peligroso es de tipo macro emulsión, por el tamaño de gotas, y su color blanco es modificado por otras impurezas que contiene como se observa en la Figura 1.

FIGURA 1.



El diseño experimental se realiza teniendo en cuenta las distintas posibilidades de romper una emulsión, a través de procesos ya enumerados como coalescencia, floculación, formación de crema o sedimentación. Estos procesos pueden lograrse alterando las características fisicoquímicas de los componentes aceite, agente tensioactivo o agua lo que modifica los fenómenos que ocurren a nivel de la interfase. Las modificaciones propuestas son:

1. Modificación de pH, con el agregado de ácido clorhídrico, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio.
2. Modificando el potencial redox con el agregado de oxidantes como hipoclorito de sodio o cloro solido de rápida disolución.
3. Modificando características y concentración del tensioactivo.
4. Modificando la salinidad con el agregado de iones sodio, cloruro y calcio.

Se utiliza además en los distintos ensayos cantidades variables de arena fina de construcción o bentonita como una forma de retener el aceite y exceso de reactivo utilizado.

El objetivo principal del trabajo es que la ruptura de la emulsión generada en el proceso de mecanizado sea realizada mediante un método sencillo de ejecutar a escala industrial, en un reactor fácil de construir y de operar, sin necesidad de contar con operadores con entrenamiento especial, con reactivos económicos y factibles de adquirir en comercios comunes. Para ello utilizar ácido muriático, soda cáustica, cal hidratada, lavandina, cloro sólido de disolución rápida, arena fina de construcción, bentonita, coagulante y jabón en polvo tipo lavado a mano.

Los ensayos se realizaron en vasos de precipitación a temperatura ambiente con la utilización de un agitador magnético.

3. Resultados

Utilizando los reactivos antes mencionados se realizaron numerosas experiencias modificando tipo de reactivos, concentraciones, volúmenes de efluente, agregado de arcilla, de arena fina, tiempos de agitación etc.

Con la mayoría de los métodos ensayados se logró la ruptura de esta emulsión separando eficazmente sus componentes agua y aceite. Algunos de estos resultados se muestran a continuación:

FIGURA 2. 500ml de efluente + 25 gr jabón en polvo + 25 gr de arena y 10 minutos de agitación

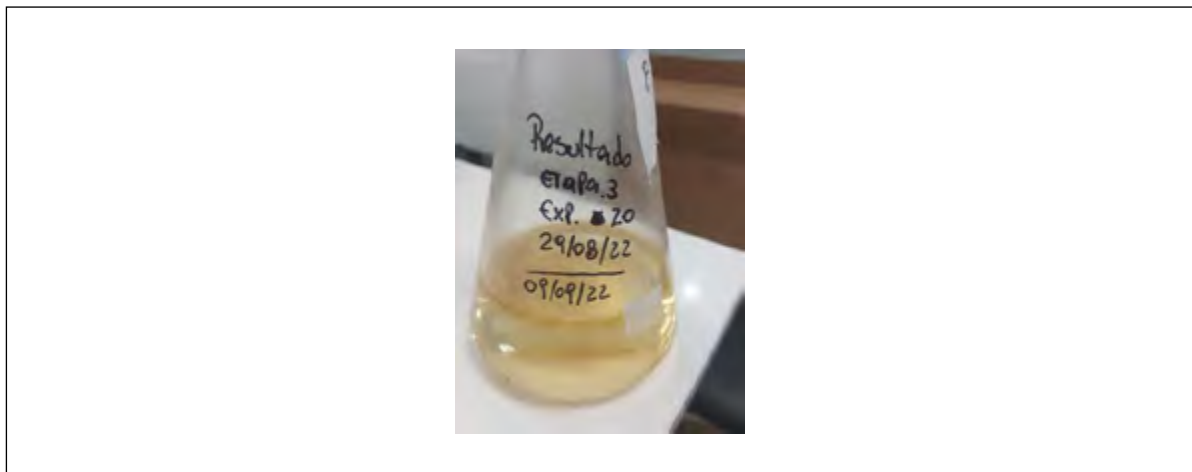


FIGURA 3. 500 ml efluente + 10 g jabón en polvo + 4 g bentonita, 10 minutos de agitación

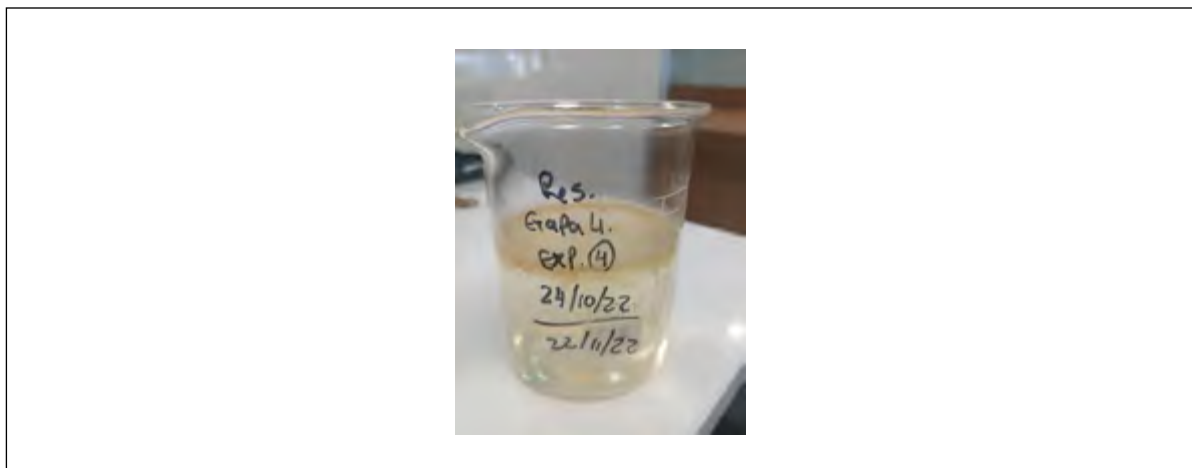


FIGURA 4. 100 ml de efluente + 5 gr de NaCl + 0,1 ml de HCL + 5 minutos agitación

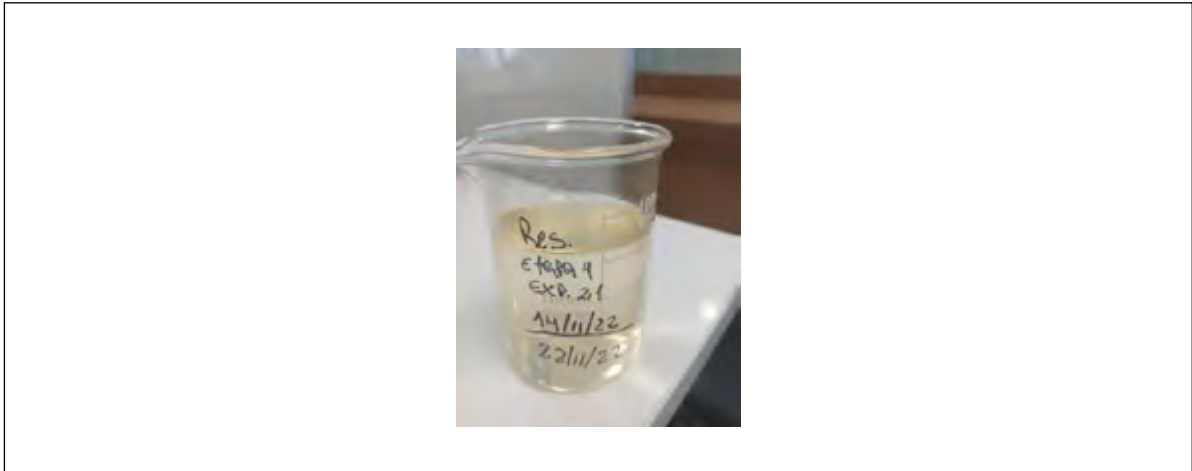


FIGURA 5. 500 ml de efluente + 10 gr de cal hidratada + 10 gr arena fina- 10 minutos de agitación

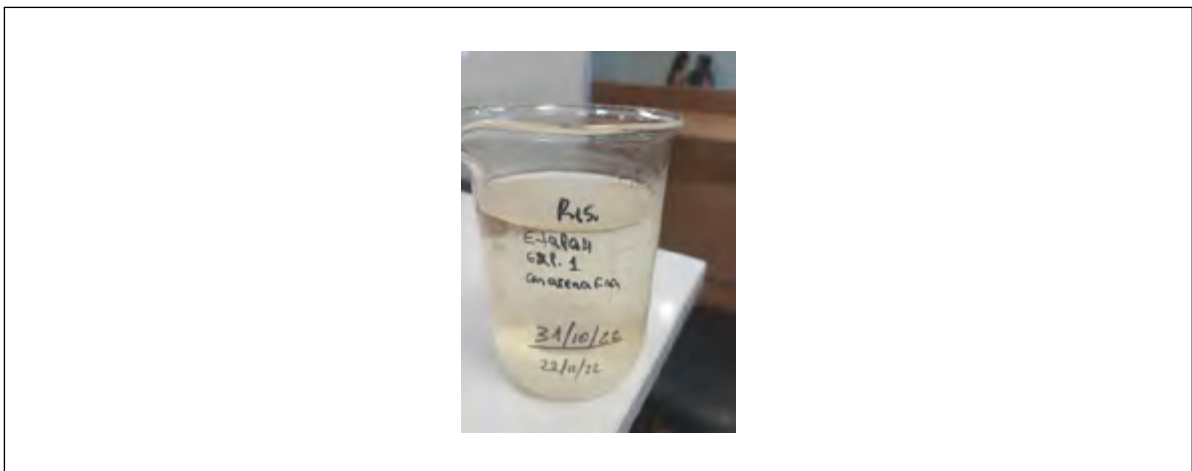
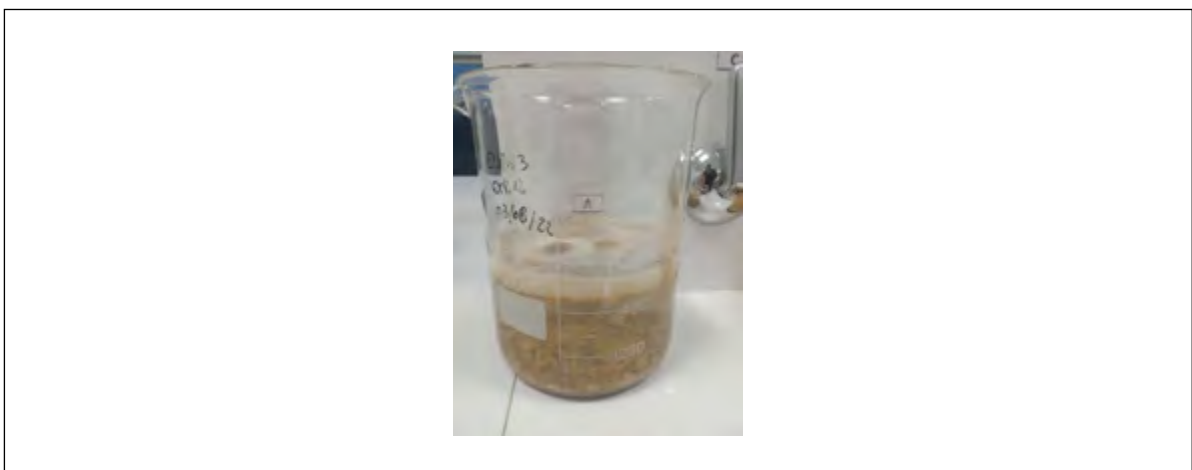


Figura 6. 500 ml de efluente +25 g de Cloro solido de disolución rápida + 5 g Bentonita +25 ml coagulante + 15 minutos agitación



A los efectos de corroborar la eficiencia de las metodologías empleadas, se determinó en el laboratorio de la Universidad Nacional de los Comechingones, la concentración de aceite remanente en el agua separada en distintas experiencias. Se utilizó el método SM 5220 B del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater y los tres mejores resultados de concentración de aceite remanente corresponden a las experiencias:

10 gr de cal hidratada y 10 gr de arena 2,0 mg/100ml
15 gramos de NaCl y 0,1 ml de muriático 2,3 mg/100ml
10 gr de jabón en polvo y 4 gr de bentonita 7,6 mg/100ml

La importancia de los resultados obtenidos es la obtención de distintas metodologías de trabajo para ruptura de esta emulsión y que pueden ser aplicados para el tratamiento de otro tipo de emulsiones formadas por aceites minerales, sintéticos, semisintéticos, lubricantes, de enfriamiento etc. Dependiendo del tipo de emulsión se elige el método más adecuado para su ruptura.

Un aspecto muy importante es que el método elegido para separación de aceite y agua es que ésta debe cumplir con una determinada calidad que permitan su reutilización, en un proceso productivo, para riego, descartarla en red de alcantarillado público etc.

Con referencia a la emulsión generada por DANA SAN LUIS S.A., se continúa trabajando a escala de laboratorio a los efectos de optimizar el método que permita obtener una calidad adecuada del agua que pueda reutilizarse en la preparación de nuevas emulsiones para su proceso productivo.

Se descartan las opciones de reutilizarla para riego en el predio de la empresa o volcado en red cloacal por el hecho de que para riego debe existir ausencia de este parámetro, y si bien es factible el volcado en red de alcantarillado público con tratamiento posterior avanzado (Dto. 2092 reglamentario de Ley N IX-0335-2004 Provincia de San Luis), este procedimiento no está de acuerdo con los objetivos del presente trabajo.

Además de la elección del método que genere la calidad de agua adecuada, con baja salinidad, dureza y valores adecuados de pH y ORP debe considerarse que se factible de ejecutar a escala industrial.

El equipo utilizado para el presente trabajo consistió en un vaso de precipitado del tamaño adecuado y un agitador. Los ensayos a escala de planta piloto se realizarán en un volumen de 20 litros y esto permitirá a escala industrial utilizar un reactor formado por un recipiente de volumen aproximado de 200 litros con salidas para agua y residuo resultante y un agitador.

Este sistema permitirá la recuperación mensual de aproximadamente 1300 litros de agua que actualmente la empresa DANA S.A. descarta como residuo peligroso.

Referencias bibliográficas

- Vega, C. y Delgado, M. (2002). *Treatment of waste-water/oil emulsions usign microwave radiation*. En Society of Petroleum Engineers SPE 74167. Artículo presentado en la Conference on Health Safety and Environmental in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala Lumpur, Malasya (pp. 1-12).
- Kolthoff, Sandell, Meehan, Bruckenstein (s.f.). *Análisis Químico Cuantitativo*. V Ed.
- Schramm, L. L. (1992). *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemistry Society.
- Clause, M. y Becher, P. (1985). *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Marcel Dekker Ltd.

- Toral, M. T. (1985). *Fisicoq, Sandell, Meehan, Bruckuímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Ed. URMO.
- Rajinder, P. (1994). Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions - a state of the art review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84, 141-193.
- Kokal, S. y Aramco, S. (2002). Crude oil emulsions: A state of the art review. En *Society of Petroleum Engineers SPE 77497*. Artículo presentado en el Annual Technical Conference and Exhibition, Texas (pp. 1-11).