

Título del trabajo:

NUEVOS PROCESOS FILTRANTES BASADOS EN EL USO DE SALES DE
ACIDOS GRASOS. (JABONES METALICOS)

Nombre del autor:

MARIÑO BEATRIZ SUSANA.

Lugar de desarrollo:

Grupo de Termodinámica de procesos Irreversibles.

Departamento de Química Inorgánica. FCEYN.
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

Curriculum Resumido:

Mariño Beatriz Susana.

Licenciada en ciencias químicas. Tesis doctoral
presentada en 1992.

Desempeño profesional en la industria curtidora.
(Productos auxiliares, detergentes especiales, enzimas
proteolíticas, procesos y asesoramiento.)

Desde 1989, dedicación exclusiva en la Universidad para
desarrollar el trabajo de tesis sobre soluciones salinas.

- Numerosas publicaciones sobre el tema de soluciones de
electrolitos.

- Asistencia a Congresos científicos nacionales e
internacionales tales como: CONGRESOS ARGENTINOS DE
FISICO QUIMICA 1989, 1991, 1993; CONGRESO ARGENTINO DE
QUIMICA 1987;

CONGRESOS LATINOAMERICANOS de 1990 y 1992; CONGRESO DE
QUIMICA FISICA ORGANICA de 1993; JORNADAS DE
CONTAMINACION DE LAS AGUAS (del FRENTE MARITIMO) de 1991
y IX SIMPOSIO CIENTIFICO del FRENTE MARITIMO de 1992;
etc.

La línea de trabajo de investigación actual se basa
en desarrollos originales en materia de tratamiento de
efluentes industriales, recupero de compuestos y
saneamiento de acuíferos.

NUEVOS PROCESOS FILTRANTES BASADOS EN EL USO DE SALES DE ACIDOS GRASOS. (JABONES METALICOS)

MARIÑO BEATRIZ SUSANA.

INTRODUCCIÓN:

- La prevención de la contaminación de los medios naturales a fin de asegurar su equilibrio, ha sido preocupación permanente de la industria petrolera, desde que la degradación de los mismos se constituyó en un alerta conciente para el hombre actual.

- Todos los pasos de esta industria son generadores potenciales de un alto grado de contaminación; habiéndose producido en ocasiones accidentes de alta trascendencia pública, por su carácter espectacular, pese a tratarse de productos sobre los cuales los medios afectados poseen mecanismos de recuperación naturales de los que carecen frente a otras agresiones degradativas.

- En cumplimiento del objetivo de preservar el medio se han ido desarrollando sistemas, procesos y productos muy diversos para resolver, impedir o acelerar la recuperación frente a situaciones de contaminación que genera esta actividad, pero aún así es permanente el desafío por optimizarlos de manera de desencarecer una actividad básica como es la producción petrolera.

- Es en prosecución de este desafío que se ha encarado el presente trabajo, destinado específicamente a la prevención de la contaminación de las aguas.

ANTECEDENTES:

Dadas las características físico-químicas de los hidrocarburos, pequeñas cantidades de los mismos pueden generar la alteración por lo menos temporal de áreas acuosas extensas. Dos formas básicas de encarar el problema del derrame de los hidrocarburos han sido el desarrollo de:

a) BARRERAS QUÍMICAS (agentes colectores)

b) DISPERSANTES. (1)

Estos últimos exigen como requisitos fundamentales:

i) baja toxicidad

ii) naturaleza tensoactiva, con porciones compatibles con el agua y los hidrocarburos.

El método desarrollado en este trabajo se inspira en ambas técnicas a saber:

i) procura ser un proceso separativo/recuperativo.

ii) propone el empleo de "jabones metálicos", sustancias de naturaleza dual: orgánica-inorgánica, baja o nula toxicidad, costo reducido y síntesis química elemental a partir de materias primas

nacionales.

iii) se basa en la técnica del filtrado, que cuenta al presente con una elevadísima capacidad de respuesta a los problemas específicos sustentada en una sólida ingeniería.

DESARROLLO:

La posibilidad de utilizar sales metálicas de ácidos grasos como medios separativos de sistemas bifásicos: HIDROCARBUROS//AGUA, se deriva del estudio de su solubilidad en solventes de diferente naturaleza.

Los datos de bibliografía (2)(3), presentan a las sales metálicas de ácidos grasos, como muy poco solubles en agua, salvo para los metales alcalinos (A excepción del Litio, cuyo comportamiento químico es similar al Magnesio en éste como en numerosos aspectos debido al efecto "periódico diagonal")

Por ejemplo a 25°C de temperatura las solubilidades del laurato, miristato, palmitato y estearato de magnesio con 12, 14, 16 y 18 átomos de carbono respectivamente en la cadena son expresadas en gramos por 100gramos de solvente de:

Mg Laurato: 0,007

Mg Miristato: 0,006

Mg Palmitato: 0,008

Mg Estearato: 0,004

Las solubilidades son asimismo muy bajas en diferentes solventes orgánicos, tales como alcoholes, éteres, ésteres, benceno, etc.(2)

Esta propiedad es generalidad para este tipo de sales.

Es además un hecho familiar y cotidiano el "cortado" del jabón común (estearato de sodio) por efecto del Calcio presente en las aguas duras y perfectamente conocida la influencia que tuvo esta propiedad en el desarrollo histórico de los tensoactivos modernos.(4)

Observados estos fenómenos desde otra óptica es que nos podemos proponer la precipitación de los jabones metálicos como base de procesos concentradores de cationes o depurativos de las aguas, que presentan interesantes y promisorias alternativas de aprovechamiento tecnológico.(5)

Para estimar los alcances de esta proposición están planificados estudios sistemáticos sobre el comportamiento de estos interesantes productos, que incluyen entre otros tópicos:

a) Vías de síntesis

b) Características físicas

c) Comportamiento químico (estabilidad y respuesta al medio)

d) Análisis de la capacidad intercambiadora de cationes (Reemplazo debido a solubilidades relativas en procesos discontinuos y continuos.)

e) Regeneración con recupero de cationes valiosos y reciclado del ácido graso.

El desarrollo completo del estudio de cada uno de estos tópicos involucra técnicas y aspectos de Química Analítica, Orgánica y Química Física, que conduzcan a explicaciones de comportamiento, pero el inicio de los mismos ya sugiere aplicaciones prácticas diversas como la que aquí se plantea.

GENERALIDADES DE LOS JABONES METÁLICOS.

Para facilitar la comprensión de las observaciones realizadas, describiremos brevemente algunas generalidades de los denominados genericamente "jabones metálicos".

Químicamente se trata de sales de ácidos grasos superiores: $(RCOO)_n$ Me constituidos por un catión mono, di o tripositivo

y los correspondientes contraiones, es decir aniones provenientes del ácido orgánico del cual se trate.

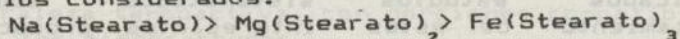
El catión hidratado constituye la porción compatible con el agua y el anión graso la compatible con los hidrocarburos.

Sin que ello suponga limitación, interesa dedicar preferentemente este estudio a los ácidos orgánicos más comunes presentes en grasas o aceites de origen vegetal o animal más económicos. En particular las experiencias iniciales se han llevado a cabo con estearatos.

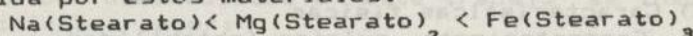
Los estearatos sintetizados en medio acuoso (obtenidos precipitando el estearato de interés a partir de una solución de una sal soluble del metal en cuestión y estearato de Sodio como reactivo) retienen una cantidad apreciable de agua, asociada al catión y dependiente de la "pseudo estructura" del compuesto, que se evapora lentamente con efecto de compactación progresiva, sin llegar al secado total.

El aspecto físico que presentan y que podríamos considerar groseramente una estimación granulométrica visual, varía sustancialmente con la valencia del catión. Para un metal monopositivo como el Sodio el estearato es de aspecto "pastoso"; para uno dipositivo como el Magnesio es de consistencia y aspecto "esponjoso"; y para uno tripositivo como el Hierro es ligeramente "arenoso". Pese a tratarse de sustancias "amorfas" este aspecto obedece necesariamente a la distribución espacial que adopten las voluminosas estructuras elementales que componen el producto.

Estas características, reitero, son expuestas de forma meramente cualitativa; y únicamente por tener natural relación con el orden de decrecimiento de la solubilidad, en los ejemplos considerados:

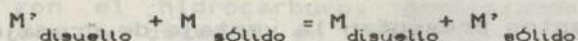


y con la velocidad que se desplaza el agua por una columna constituida por estos materiales:



La elevada solubilidad del estearato de Sodio (salvo en aguas muy saladas), limita su empleo a procesos concentradores discontinuos, en cambio el estearato de Magnesio es lo suficientemente insoluble como para considerarlo un "intercambiador" potencialmente útil para su empleo en columnas con la finalidad de retener $Cr(III)$ o $Fe(III)$.

Si bien el proceso químico que se produce en el caso que nos ocupa es básicamente del tipo:



independientemente de la disposición experimental que adoptemos es un proceso de cambio basado en diferencias de solubilidad, no cumplimentando las condiciones de un proceso "intercambiador" clásico, dado que no nos hallamos ante redes macromoleculares insolubles.(6)(7).

Pero considerando que el sistema propuesto se comporta en forma similar a un intercambiador iónico, nos atreveremos a considerar al estearato de Magnesio y productos similares como "intercambiadores grasos", omitiendo el discutir la legitimidad de la denominación escogida.

La diferencia de comportamiento fundamental la constituye el hecho de que el proceso de regeneración no puede lograrse en base al pasaje de soluciones, sino que involucra la disolución ácida con la consiguiente obtención del ácido libre que obviamente puede reciclarse y una solución concentrada de sales solubles de los metales.

DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS.

A la búsqueda de estudiar el comportamiento en columna, se generó la necesidad de disponer de recipientes adecuados a tal fin en cantidad suficiente para un trabajo seriado. Los mismos se improvisaron con frascos de plástico transparente de 100 cm³, de los utilizados como goteros en el laboratorio, desfondados e invertidos.(Fig. I)

Se dispusieron sobre probetas de 100cm³ y se les dio características de filtro mediante una fina capa de algodón de 1 a 2 mm de espesor.(Fig.II)

Este sencillo dispositivo experimental oficia a la vez de filtro y columna. Filtro para recibir el estearato sintetizado por vía húmeda y posterior columna donde estudiar su comportamiento como intercambiador.

Presentan entre otras ventajas las de ser irrompibles, de costo desestimable, lo suficientemente transparentes como para observar el avance de sustancias coloreadas, muy livianos lo que los hace una tara adecuada para las balanzas analíticas y tolerantes a la agresividad química de gran diversidad de productos.

Permiten estimar de manera semicuantitativa:

a) el agua retenida por los estearatos sintetizados por vía húmeda, la cual se obtiene por diferencia entre la cantidad de agua utilizada en la síntesis y la recuperada una vez retenido el producto en el filtro al tiempo de cesar el escurrimiento.

b) la velocidad de pasaje del agua, soluciones (o solventes en general) midiendo volúmenes escurridos en función del tiempo.

Las correspondientes medidas cuantitativas se deben realizar por diferencia de pesada, cerrados por los correspondientes taponcitos.

Dispositivos también sencillos aunque algo más elaborados, se constituyeron a partir de frascos plásticos de boca ancha,

(invertidos y desfondados) con la correspondiente placa de protección adecuadamente cribada y la tapa rosca "descabezada". (Fig. III).

....
Estos recipientes presentan la ventaja de drenaje más rápido y provistos de entradas de líquido de distribución uniforme (Fig. IV) para evitar el deterioro estructural de la columna por formación de canales o grietas, los cuales aparecen inevitablemente en los sistemas más sencillos, si no extremamos el cuidado al verter las soluciones.

RESULTADOS OBTENIDOS.

I- Producto en estudio: Estearato de Magnesio.

Establecida la capacidad intercambiadora del $Mg(II)$ para $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Pb(II)$, etc; se pasaron a estudiar parámetros caracterizadores de un producto intercambiador tales como: capacidad (expresada en equivalentes de ion a intercambiar por gramo de producto intercambiador) y estabilidad física y química de las columnas.

En cumplimiento de esta última finalidad se ensayó la solubilidad en diversos solventes tomando como representativos de los hidrocarburos nafta, gasoil y kerosene comerciales por su accesibilidad directa.

Se observó que el estearato se impregnaba del producto orgánico y exudaba agua. Esto condujo invirtiendo el punto de vista a observar el comportamiento de la columna frente al pasaje del corte de hidrocarburos.

En estas condiciones, el frente de impregnación avanzó desplazando de manera significativa el agua retenida.

Al impregnarse toda la columna el drenaje se torna lentísimo y prácticamente se suspende. En ausencia de agua el hidrocarburo no demuestra tendencia alguna a pasar.

Estas observaciones ponen de manifiesto que se establece una competencia entre la capacidad de retención de agua, relacionada con la hidratación (secundaria) de los cationes metálicos y la capacidad de impregnación de los aniones orgánicos por moléculas de hidrocarburos, permitida por el efecto actuante de la gravedad sobre la diferencia de densidades del sistema HIDROCARBURO//AGUA.

Consideramos que las medidas cuantitativas en curso de retención de agua así como su interpretación físico-química no aportan al objetivo de este trabajo.

El reemplazo del agua por el hidrocarburo se produce en relaciones de volumen prácticamente unitarias.

El aspecto de la columna no varía apreciablemente, siendo visualmente muy cómodos los estudios con solventes coloreados, por el color rosa o celeste que confieren a la parte impregnada de la columna el kerosene o la nafta respectivamente.

Las observaciones preliminares condujeron a ensayar directamente el comportamiento frente a sistemas bifásicos artificiales, HIDROCARBURO//AGUA, preparados con lotes de 50 cm^3 de agua y 10 cm^3 del corte de hidrocarburo en cuestión. Se trabajó sobre columnas de 0,01 mol de estearato de Mg con aproximadamente 35 cm^3 de agua de impregnación.

En concordancia a lo esperado el agua filtró sin inconvenientes y una vez agotada sobre la columna comenzó la impregnación con el hidrocarburo, desplazando al agua constitutiva de la columna en relación de volúmenes prácticamente unitaria. (Fig. V)

....
El comportamiento de la columna frente al segundo lote fue exactamente similar: pasaje del agua y posterior impregnación con el hidrocarburo en su reemplazo.

Al aumentar el grado de impregnación por el hidrocarburo el pasaje de agua se va haciendo más lento.

Cuando la columna se halla totalmente impregnada de hidrocarburos todavía filtra agua libre, sino se ha producido deterioro físico de la misma, es decir si no hay agrietamiento.

Si además de hallarse totalmente impregnada se la deja en contacto con exceso de hidrocarburo al volver a pasar un lote bifásico se produce un ligero arrastre de hidrocarburo que parece provenir del que impregnaba la base de algodón del sistema experimental utilizado.

La probable utilización tecnológica de estos productos como "FILTRO" para sistemas bifásicos de esta naturaleza implicaría necesariamente un sistema de corte adecuado que impidiera la impregnación innecesaria del producto lo que prolongaría su vida útil a su agotamiento por solubilización en el agua de pasaje; es decir permitiría el pasaje de aproximadamente 15.000 dm³ de agua a 25°C por mol de estearato de Mg es decir cerca de 600g.

Este cálculo corresponde a agua pura siendo la solubilidad menor en aguas con sales disueltas.

II- A pesar de ser el estearato de Mg un producto económico resulta interesante observar la respuesta de productos de menor costo aún; para lo cual se ensayó con estearato de Calcio, obteniéndose idénticos resultados. De manera de presentarse como un producto alternativo.

III- Una opción más interesante aún surgió al ensayar el comportamiento del estearato de Hierro.

El mismo no se sintetizó exprofeso, sino que se obtuvo como resultado de aplicar las columnas de estearato de Mg a la purificación de las aguas de la presencia de Hierro.

(TRABAJO A PRESENTAR EN EL 8^{VO} CONGRESO ARGENTINO DE SANEAMIENTO Y MEDIO AMBIENTE en octubre próximo en Mar del Plata.)

Los estudios de capacidad intercambiadora una vez sistematizados permitieron contar con una serie de columnas con Fe en reemplazo de Mg, en diversa proporción desde un 50% hasta prácticamente el agotamiento de la capacidad teórica.

Estas columnas demostraron un comportamiento superior a las de estearato de Mg para la finalidad que nos ocupa demostrando las siguientes ventajas:

- a) utilización de un producto (surgido como deshecho de otra actividad depurativa), mucho más insoluble en agua.
- b) velocidad de pasaje del agua muy superior.
- c) notable capacidad de impregnación con los hidrocarburos ensayados.

Esta última propiedad genera un corte drástico del medio bifásico que impide el pasaje por lavado de hidrocarburo ni siquiera mínimo.

La capa orgánica ofrece al examen visual características propias de una dispersión del estearato en la capa orgánica que requieren un estudio adecuado, limitándonos en este artículo a considerar la propiedad desde la óptica que lo motiva.

OBSERVACIONES COMPLEMENTARIAS DE TIPO GENERAL.

-La presencia de detergentes concentrados afecta la solubilidad de las columnas.

-El deterioro físico, formación de grietas o huecos) puede subsanarse fácilmente removiendo el producto. En los sencillos dispositivos utilizados cuando se planteaba la necesidad esta operación se realizó simplemente con una varilla de vidrio, volviendo la columna a estar en condiciones en escasos minutos.

CONCLUSIONES.

- Los "JABONES METÁLICOS" han demostrado mediante estas sencillas experiencias su notable capacidad para officar de material filtrante separando eficazmente el agua de productos de naturaleza hidrocarbonada.

- Los productos ensayados no manifestaron capacidad emulsificadora alguna frente a los cortes de hidrocarburos ensayados.

RECOMENDACIONES.

La implementación a nivel técnico de resultados de laboratorio exige necesariamente una multiplicación de escalas operacionales que revelan muchas veces la importancia de problemas desestimados inicialmente por menores.

Si bien esta advertencia es particularmente valiosa en el objetivo de depurar efluentes, los sistemas aquí experimentados no parecen prestarse a dar sorpresas decepcionantes.

Es con todo un breve inicio de investigación en un campo mucho más vasto, dada la versatilidad de productos utilizables y la de situaciones a las cuales aplicarlos

Un área ávida de soluciones prácticas como es la protección y el saneamiento de las aguas merece una exploración a fondo de esta sencilla propuesta.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1- *DIAGONAL*. Agosto de 1977 N° 8. pag. 14.
- 2- *SOLUBILITIES OF INORGANIC AND ORGANIC SUBSTANCES*. New York Van Nostrand (1940)
- 3- *HANBOOK OF CHEMISTRY AND PHISICS*. Edición de 1988.
- 4- *LA QUIMICA CREA UN MUNDO NUEVO*. (Obra de divulgación de EUDEBA)
- 5- Patente Arg.324821
- 6- *ION EXCHANGE TECHNOLOGY* . N.Shuberrt. Academic Press Inc. Publishers. New York (1956)

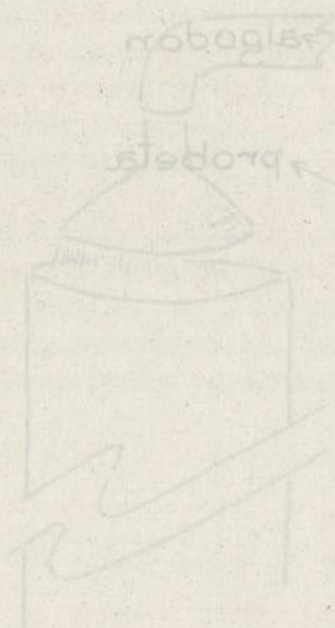
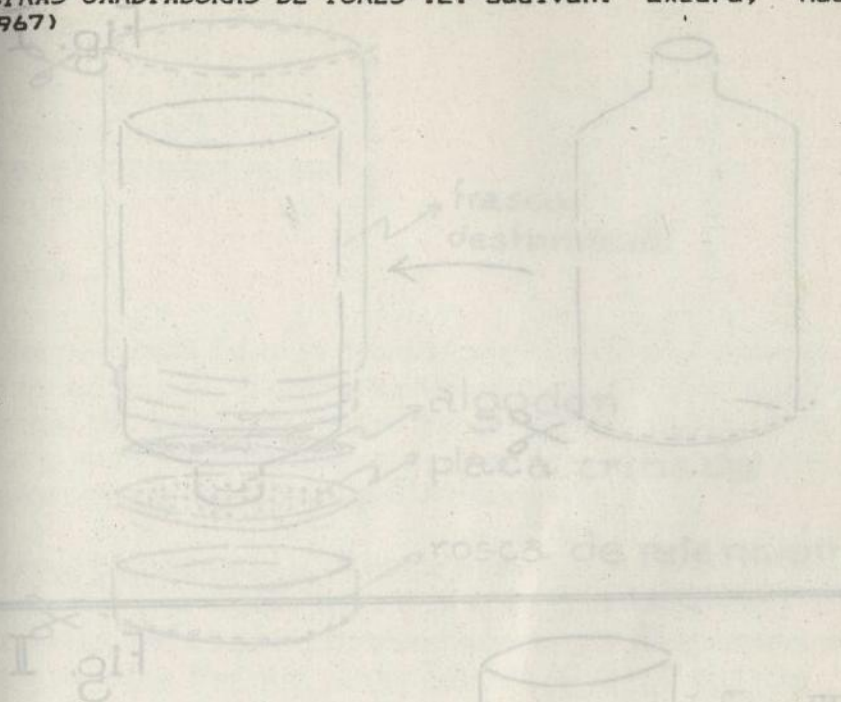


Fig. I

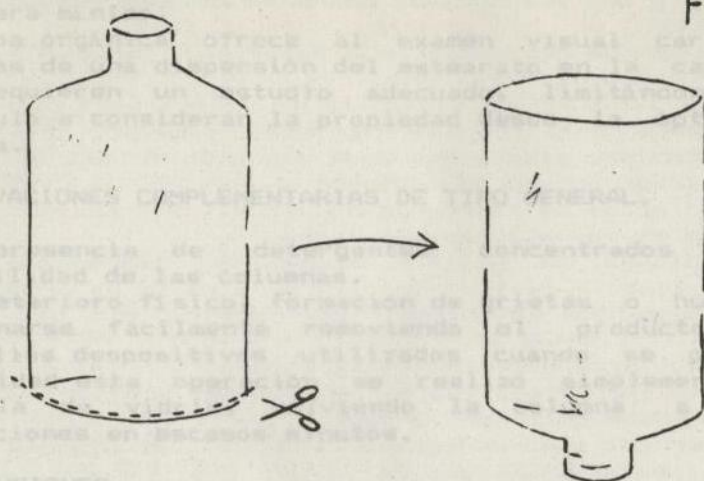
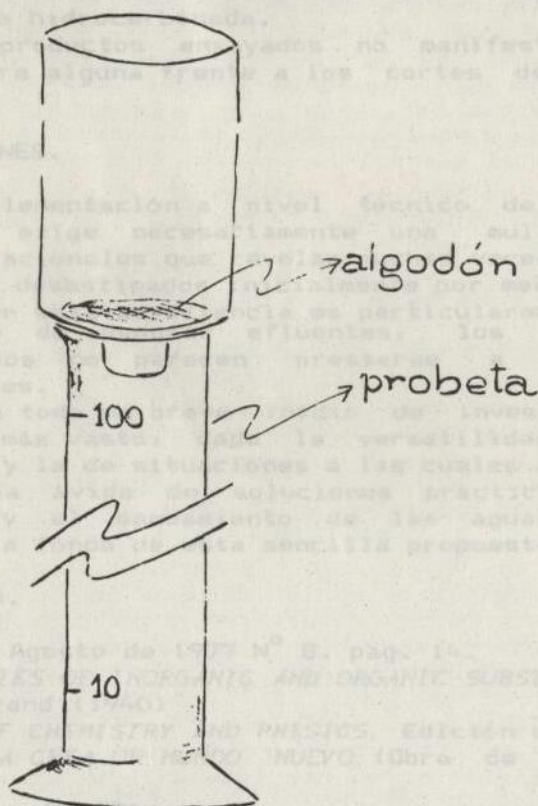


Fig. II



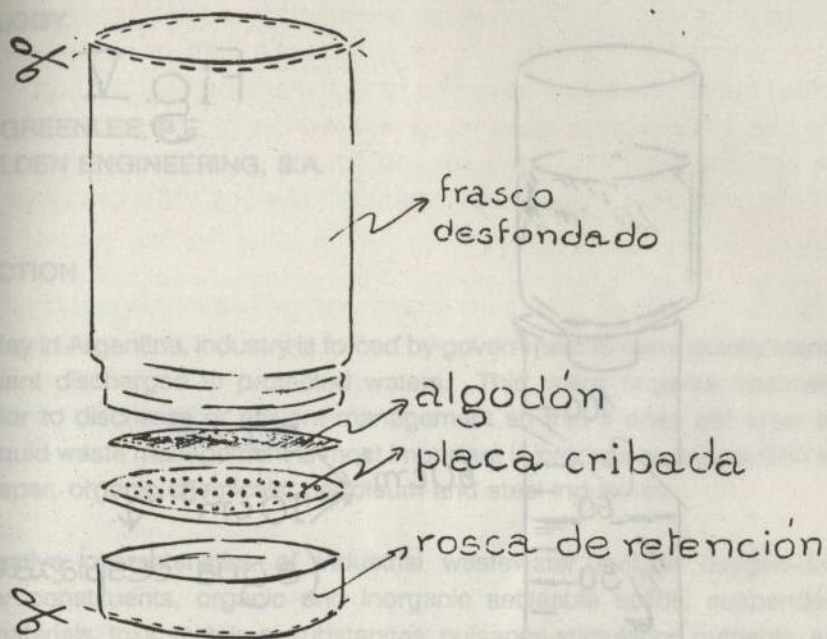


Fig. III

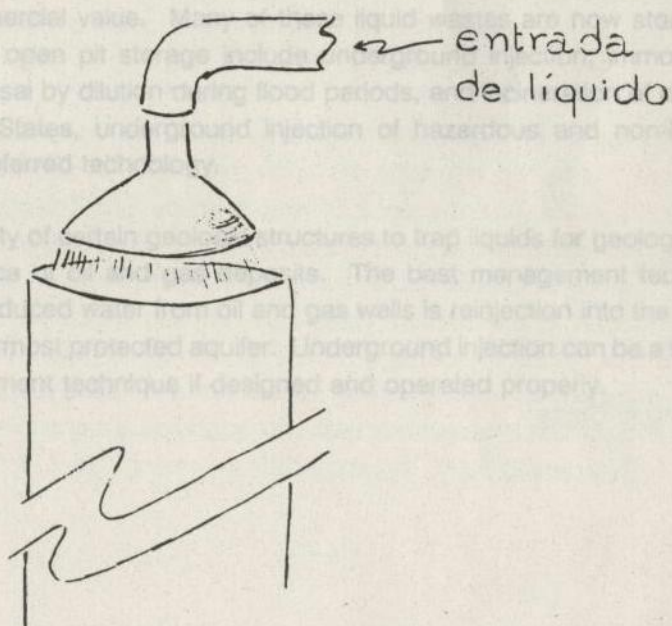


Fig. IV

Fig. V



60 cm³ ← 50 cm³
 10 cm³ ↓
 (agua desplazada)