

SINTEZA ȘI UTILIZAREA SUBSTANȚELOR TENSIOACTIVE LA DEPOLUAREA APEI DE MARE DE PRODUSE PETROLIERE

Emilia Bărbulescu¹⁾, O.Șerbănescu²⁾ și Victoria Piescu²⁾

1) ICECHIM - Institutul de Cercetări Pesticide - București

2) Institutul Român de Cercetări Marine - Constanța

În prezent, tehnicile moderne de depoluare a peliculelor fine de petrol aflate la suprafața mării, precum și îndepărtarea reziduurilor de pe țărmuri, utilizează pe scară largă produsele emulsionante (10, 12).

În general, produsele emulsionante de petrol sînt soluții de compuși tensioactivi în solvenți organici. Studiile efectuate asupra calității emulgatorilor au dovedit că cei solubili în apă și ulei prezintă dezavantaje - la diluție mare emulsia ulei-apă formată nu este stabilă, în schimb emulgatorii solubili în ulei și insolubili în apă, asigură formarea unor emulsii stabile (1, 6, 9, 11, 14, 15).

1. SINTEZA DE PRODUSE EMULSIONANTE PRIN VALORIFICAREA UNOR MATERII PRIME INDIGENE

Lucrările efectuate au avut ca scop sinteza unor substanțe tensioactive de tip neionic, avînd materii prime de bază alcooli grași, acizi grași și polietilenglicoli, substanțe de fabricație românească.

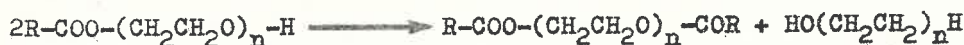
1.1. Sinteza de emulgatori prin polietoxilarea alcoolilor și acizilor grași

Esterii polioxietilenici se obțin prin reacția alcoolilor grași cu oxidul de etilenă în prezența unor catalizatori alcalini (NaOH, KOH) în condiții speciale de temperatură și presiune, conform reacției:



unde R = C₁₂ - C₁₈; n = 2-6, și reprezintă gradul de polimerizare.

Esterii polioxietilenici se obțin prin reacția acizilor grași cu oxidul de etilenă în aceleași condiții de presiune, temperatură și catalizatori, cu reacția de obținere a esterilor. Ca produse intermediare se obțin amestecuri de monoesteri, diesteri și polietilenglicol liber, după cum urmează:



Prezența diesterilor și polietilenglicolilor scade mult calitatea produselor, în special solubilitatea, activitatea superficială și interfacială.

Prin aplicarea acestui gen de reacții s-au obținut 12 emulgatori, care au fost selecționați pentru prepararea produselor depoluante funcție de constantele lor fizico-chimice.

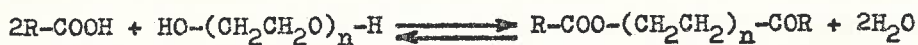
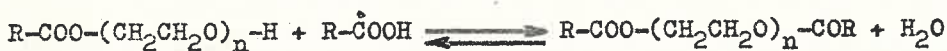
1.2. Sinteza esterilor polioxietilenici prin reacția de esterificare

Esterii polioxietilenici ai acizilor grași s-au obținut și prin metoda de esterificare a acizilor grași cu polietilenglicoli conform reacției:



unde R = C₁₄ - C₂₀; n = 2-6.

Si în acest caz, produse intermediare de reacție se formează diesterii, fapt ce conduce la scăderea randamentului:



Condițiile de reacție, temperatură, catalizatori, solvenți, raport molar acid gras-poliethylenglicol influențează compoziția produsului de reacție, urmărind orientarea reacției în sensul creșterii proporției de monoester.

Conținutul procentual în monoesteri, diester. și poliethylenglicoli din masa produsului de reacție se determină calculând valorile indicilor de hidroxil și a indicilor de saponificare.

S-a demonstrat că prezența unui exces de poliethylenglicol și a unui catalizator adecvat orientează reacția în mod favorabil în sensul creșterii proporției de monoester.

1.3. Constantele fizico-chimice ale emulgatorilor sintetizați

Proșii obținuți au fost caracterizați prin indice de oxidril (5), indice de saponificare (13), indice HLB (balanța lipo-hidrofilă) (8), greutate molară medie, punct de tulburare, indice de apă, tensiune superficială.

2. STUDIUL PROPRIETATILOR DEPOLUANTE ALE PRODUSELOR EMULSIONANTE SINTETIZATE

Esterii și eterii polietoxilați sintetizați de noi se încadrează în clasa emulgatorilor de tip ulei/apă, fiind utilizați la prepararea unor produse emulsionante de petrol prin condiționare în solvenți organici. La prepararea produselor emulsionante s-au folosit și amestecuri de emulgatori, fiind cunoscut faptul că solubilitatea acestora în uleiuri este funcție de lungimea radicalului hidrocarbonat din molecula emulgatorului și de gradul de polimerizare (2, 3, 7, 16).

Datorită structurii lor amfipatice, emulgatorii schimbă proprietățile interfaciale ale apei și petrolului permițând ca acesta din urmă să fie transformat într-o microemulsie stabilă în apa de mare.

Pentru a selecționa produsul emulsionant cu calitățile emulsionante cele mai eficiente, s-au efectuat determinări spe-

cifice asupra tuturor produselor preparate. In acest sens s-a determinat capacitatea de emulsionare a produselor petroliere, stabilitatea emulsiilor formate și puterea de curățire a nisipului impurificat cu reziduuri petroliere.

Acești parametri au fost determinați prin adaptarea unor metode cunoscute în literatura de specialitate (4, 11):

- puterea de emulsionare (PE) reprezintă procentul de petrol emulsionat de 1 ml produs depoluant;

- stabilitatea emulsiei (SE) reprezintă raportul procentual dintre cantitatea de petrol păstrată în emulsie un anumit interval de timp și cantitatea de petrol emulsionat inițial;

- puterea de curățire (PC) a nisipului impurificat cu țiței, reprezintă procentul de țiței îndepărtat din masa nisipului de 1 ml produs emulsionant.

Acești parametri se corelează între ei și în funcție de valorile obținute se pot selecționa produsele care prezintă calități emulsionante și/sau detergente (CE-coeficient de eficacitate).

Caracteristicile produselor emulsionante preparate de noi au fost comparate cu cele ale unor produse comerciale din import, cum ar fi produsul Dispersol SD.

Toate cele 68 produse emulsionante sintetizate au fost supuse testelor de eficacitate, iar variantele care au dovedit cele mai bune calități au fost sintetizate în fază pilot, în vederea obținerii unor cantități suficiente pentru experimentări la scară naturală (Tabelul 1).

Tabelul 1

Calitățile depoluanțe determinate

pentru câteva din produsele sintetizate în fază pilot

Nr. crt.	Denumirea simbolică a produsului	Puterea de emulsionare (PE %)	Stabilitatea emulsiei (SE %)	Puterea de curățire (PC %)	Coeficient de eficacitate (CE %)
1.	E ₉	74	93	42	0,67
2.	E ₁₁	54	72	49	0,58
3.	E ₂₀	80	88	90	0,86
4.	E ₇₆	89	74	87	0,83
5.	D ₇₆	52	62	93	0,69
6.	M ₇₆	70	80	70	0,70
7.	Dispersol SD	88	88	68	0,81

Corespunzător calităților pe care le prezintă produsele sintetizate s-au dovedit utile procesului de depoluare astfel:

- produsele E₉ și E₁₁ dau emulsii țitei-apă stabile în timp;

- produsele E₂₀ și E₇₆ au proprietăți emulsionante și detergente foarte bune;

- produsul D₇₆ s-a dovedit deosebit de eficient în curățirea plajelor impurificate cu reziduuri petrolifere;

- produsul M₇₆ s-a dovedit deosebit de util în spălarea unor piese speciale la nave.

Proprietățile depoluante ale produselor sintetizate de noi sînt comparabile cu cele ale depoluantului Dispersol SD; menționăm că variantele noastre E₂₀ și E₇₆ au coeficienți de eficacitate superiori datorită calităților lor detergente.

Folosirea eficientă a produselor emulsionante de petrol în tehnica de depoluare este condiționată de respectarea unor prescripții, cum sînt: raportul optim produs emulsionant - petrol, aplicarea uniformă a produsului depoluant, posibilitatea de infiltrare a depoluantului în stratul de petrol și gradul de agitare a amestecului petrol - produs emulsionant.

CONCLUZII

Necesitatea unor intervenții pentru depoluarea plajelor de reziduuri petrolifere au condus la sinteza în laborator și în fază pilot a unor emulsionanți de petrol, pe bază de substanțe tensioactive de tip neionic.

Emulgatorii sintetizați s-au obținut prin polietoxilarea alcoolilor și acizilor grași sau prin esterificarea acizilor grași cu polietilenglicoli.

În procesul de sinteză s-a urmărit valorificarea unor materii prime indigene, uneori produși intermediari de reacție de la alte sinteze industriale, fără utilizare pînă în prezent.

Emulgatorii sintetizați au fost condiționați în solvenți organici produși în țară.

Testele de eficacitate au dovedit că produsele sintetizate de noi au calități depoluante bune, emulsionează peliculele de țitei și îndepărtează petrolul din masa nisipului impurificat cu reziduuri de petrol.

Experimentările în condiții naturale efectuate cu produsele emulsionante sintetizate în fază pilot au confirmat calitățile depoluante ale acestora.

SYNTHESE ET UTILISATION DES SUBSTANCES TENSIO-ACTIVES POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU DE MER DE PRODUITS PETROLIERS

Résumé

La pollution marine avec des produits pétroliers, a imposé l'utilisation dans la technique de dépollution de quelques substances synthétiques avec des propriétés émulsionnantes.

Dans ce but, on a préparé une gamme de composés organiques ayant comme base des substances nonioniques, alcools et acides gras polyétoxylates.

Les émulseurs synthétisés ont été conditionnés dans des solvants organiques; ils ont été testés pour savoir le pouvoir émulsionnant, la stabilité des émulsions formées et le pouvoir de nettoyage du sable impurifié avec des résidus de pétrole.

Les produits synthétisés sont biodégradables, sans avoir aucune action nocive sur les organismes marins.

BIBLIOGRAFIE:

1. BECHER P., 1957 - Emulsion, Theorie and practice, Reinhold Publ.Co. New York.
2. BERTRAND R.R., BRIANT J., CASTELA A., DEGOBERT P., GATELLIER C. MASSON M., OUDIN J.L., POTTIER J., 1971 - Prévention et lutte contre la pollution au cours des opérations de forage et de production en mer, Rev.de l'Institut Français du pétrole et annales des combustibles liquides, Paris 26, 9.
3. BEYNON L.R., 1970 - Evaluation of dispersants, Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spills: 209-217.
4. CANEVARI G., 1970 - General dispersant theory, Proceedings joint Conference on Prevention and control of oil spills:

5. COTTON E., 1970 - Oil spill cooperative program, Proceedings joint Conference on Prevention and control of oil spills: 141 - 145.
6. GABRIELSON S., 1970 - More cooperation in oil pollution research Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spills: 165 - 171.
7. LAMP J.H., 1970 - Beach cleanup, Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spills: 229 - 233.
8. KARABINOS J.V., 1955 - Chem.Specialtics, 21: 50.
9. MEIJ F.H., 1970 - New methods for combatting oil slicks, Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spills: 263 - 271.
10. MURPHY T.A., 1970 - Evaluation of the effectiveness of oil dispersing chemicals, Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spills: 199 - 209.
11. MICHEL P., 1972 - Efficacité des produits antipétrole, Rev.Trav. pêches maritimes, 36 : 85 - 102.
12. SOUDAN F., 1972 - Choix de produits pour lutter contre la pollution du milieu marin par les hydrocarbures, Rev.Trav. Inst. Pêches marit., 36 : 81 - 83.
13. STRUZESKI E.J., DEWLING R.T., 1970 - Chemical Treatment of oil spills. Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spills: 217 - 222.
14. ZOBELL C.E., 1970 - Microbial modification of crude oil in the sea. Proceedings joint Conference on preventions and control of oil spills: 317 - 327.
15. VAICUM L.M., 1971 - Biodegradabilitatea detergentilor. Ed. Acad. R.S.R., București.
16. WALKUP P.C., POLENTZ L.M., SMITH J.D., 1970 - Study of equipment and methods for removing oil from Harbor Waters, Proceedings joint Conference on prevention and control of oil spill : 237 - 249.