

 **Impacto Científico**

Revista arbitrada venezolana
del Núcleo LUZ-Costa Oriental del Lago

ISSN: 1836-5042 ~ Depósito legal pp 200602ZU2811

Vol. 7 N° 2, 2012, pp. 218 - 228

Eficiencia del quitosano como coagulante en el tratamiento de aguas asociadas a la producción de petróleo mediano

**Yim Rodríguez¹, Hernando Oñate¹, Edixon Gutiérrez²
y Yaxcelys Caldera³**

¹Facultad de Ingeniería y Tecnología, Universidad Popular del Cesar.
Valledupar, Colombia.

²Centro de Investigación del Agua, Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

³Laboratorio de Investigaciones Ambientales, Núcleo LUZ-COL.
Cabimas, Venezuela. yaxcelys@hotmail.com

Resumen

Se evaluó la eficiencia del quitosano como coagulante en el tratamiento de aguas asociadas a la producción de petróleo mediano (APPM). Se realizaron pruebas a escala de laboratorio de coagulación, floculación y sedimentación con tiempos de 1 minuto (mezcla rápida), 20 minutos (mezcla lenta) y 30 minutos, respectivamente. Las muestras de APPM, con valores de turbidez inicial de 8323 UNT, se recolectaron en el Patio de Tanque de Ulé, Costa Oriental del Lago de Maracaibo, estado Zulia. Se trabajó con quitosano comercial (QC) como coagulante evaluándose las concentraciones de 2, 3, 4, 5, 6 mg/L. Se determinaron los parámetros hidrocarburos, demanda química de oxígeno (DQO), turbidez, color, aceites y grasas (A y G), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV) y pH antes y después del tratamiento con el coagulante. El QC fue eficiente para la remoción de hidrocarburos, A y G, SST, SSV, turbidez y color presentes en las APPM, obteniéndose remociones superiores al 80% para la concentración óptima de 4 mg/L. El quitosano se presenta como alternativa para remover hidrocarburos de las APPM.

Palabras clave: aguas de producción de petróleo, coagulante, hidrocarburos, quitosano, petróleo mediano.

RECIBIDO: 22/05/2012 ACEPTADO: 29/10/2012

The Efficiency of Chitosan as a Coagulant for Treating Water Associated with Medium Oil Production

Abstract

The effectiveness of chitosan as a coagulant during the treatment of waters from medium crude oil production (WMCP) was evaluated. Laboratory scale tests were carried out for coagulation, flocculation and sedimentation using times of 1 minute for rapid mixing, 20 minutes for slow mixing and 30 minutes for sedimentation. The WMCP samples, with initial turbidity values of 8323 NTU, were collected from the Ulé field tank patio, east coast of Lake Maracaibo. Commercial chitosan (CC) was used as a coagulant in concentrations of 2, 3, 4, 5, 6 mg/L. The parameters analyzed were: hydrocarbons, chemical oxygen demand (COD), turbidity, color, oil & grease (O&G), total suspended solids (TSS) and volatile suspended solids (VSS) and pH before and after treatment with the coagulant. The CC was efficient for removing hydrocarbons, O&G, SST, SSV, turbidity and the color present in the WCPM, obtaining removals over 80% for the optimal concentration of 4 mg/L. Chitosan is presented as an alternative for removing hydrocarbons from WMCP.

Keywords: water from oil production, coagulant, hydrocarbons, chitosan, medium crude oil.

Introducción

Las aguas de producción de petróleo (APP) que se originan durante la producción del crudo han recibido varias denominaciones: aguas asociadas a la producción de petróleo, aguas aceitosas de producción, aguas desde campos petroleros, efluentes producto de la extracción de petróleo, aguas de producción petrolera y efluentes petroleros.

Entre las características de las APP se destaca su alto contenido de crudo libre y emulsionado, hidrocarburos, sólidos suspendidos, gases, H₂S y mercaptanos (Gutiérrez y col., 2002), altas temperaturas, altas salinidad (Guerrero y col., 2005; Li y col., 2005) y trazas de metales Na, Ca, Mg, Fe, Sr, Cr, As y Hg (Gutiérrez y col., 2009). Según García y col. (2004), entre los contaminantes con mayor potencial de impacto ambiental relacionados a la industria petrolera están los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los hidrocarburos totales del petróleo (HTP).

Se calcula que para los próximos años el volumen de APP generado, en el Patio de Tanques Ulé de la Costa Oriental del Lago de Maracaibo en Venezuela, por la extracción de petróleo va a sobrepasar las necesidades para la recuperación secundaria y los sistemas de reinyección serán rápidamente saturados (Rincón y col., 2008). Estas consideraciones ameritan la búsqueda de tratamientos que permitan disminuir el potencial contaminante de las APP.

Entre los tratamientos aplicados para disminuir los contaminantes en aguas residuales se encuentra la coagulación floculación, que permite la desestabilización

de los coloides y promueve su agregación (Romero, 2005). Los productos más aplicados como coagulantes y floculantes para el tratamiento de aguas naturales y residuales son las sales de hierro y aluminio (Renault y col., 2009). Por diversas razones como el costo, disponibilidad y problemas de salud, ha aumentado el interés en desarrollar coagulantes alternativos, como coagulantes de origen natural y animal, de bajo costo, seguros, biodegradables y que no produzcan contaminación secundaria (Renault y col., 2009, Fuentes y col. 2011, Fuentes y col., 2008).

Una alternativa de coagulante lo representa el quitosano, que es un polímero catiónico lineal, biodegradable, no tóxico, de alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable (Lárez 2006; Niquette y col. 2004). Se ha demostrado su efectividad como coagulante en una variedad de aguas residuales industriales tales como las avícolas, lácteas, industrias de alimentos y cárnicas, así como también en aguas naturales con diferentes valores de turbidez, donde ha removido sólidos suspendidos, compuestos orgánicos e inorgánicos, turbidez, demanda química de oxígeno (DQO) y fenol (Renault y col., 2009). En cuanto a aguas complejas como las APP se ha demostrado su eficiencia en aguas asociadas a la producción de petróleo pesado (APPP) con valores de turbidez menores a 140 UNT (Caldera y col., 2009; Caldera y col., 2011).

En esta investigación se evaluó la eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo mediano (APPM).

Materiales y métodos

Preparación de la solución coagulante

Se trabajó con quitosano comercial Sigma Chemical Co. (QC). La solución coagulante se obtuvo disolviendo el QC en ácido clorhídrico 0,10 M, preparando soluciones al 1,0% (Divakaran y Pillai, 2002). Se seleccionaron las concentraciones de coagulante de 2, 3, 4, 5, 6 mg/L.

Adicionalmente, para comparar la eficiencia del quitosano, se trabajó con polícloruro de aluminio (PAC) en solución al 25% p/v, de la cual se preparó 1 litro de una solución de 10 g/L, a partir de esta solución se obtuvieron las dosis de 120, 160, 200, 240 y 280 mg/L.

Agua residual

Las APP se obtuvieron en el Patio de Tanques de Ulé, ubicado en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela, proveniente de la separación del agua asociada a la extracción de crudo mediano. Se realizaron tres muestras simples para las pruebas de coagulación y ocho para la caracterización. Las muestras se almacenaron en recipientes plásticos de 20 L, se trasladaron al laboratorio y se refrigeraron a 4°C para su conservación.

Proceso de coagulación

Se realizaron ensayos preliminares variando las concentraciones de QC y PAC para seleccionar el rango de efectividad de los coagulantes con diferentes muestras de APPM. Una vez seleccionado el mejor rango de concentraciones, se hicieron tres ensayos, a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

La evaluación de la coagulación se llevó a cabo utilizando un equipo de Prueba de Jarro modelo JLT6; se agregó 1 L de APPM, a cada uno de los seis vasos de precipitado de 1 L, tomando uno de estos como control. Posteriormente, se procedió a agregar el coagulante, al iniciar el mezclado rápido (100 rpm, 1 min); se agregaron en cinco de los vasos de precipitado las diferentes dosis de coagulante de QC y PAC, se procedió luego al mezclado lento (30 rpm, 20 min), para finalizar con la fase de sedimentación (30 min). El control fue APP sin coagulante sometida al mismo procedimiento.

Parámetros analizados

Para la caracterización de las APP se determinó la turbidez, color, alcalinidad, pH, DQO, hidrocarburos, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV) y cloruros según lo establecido en los métodos estándar APHA, AWWA, WEF (1998). Mientras que los parámetros hidrocarburos, A y G, turbidez, SSV, SST, color y pH se analizaron por triplicado antes y después del tratamiento de coagulación para evaluar la efectividad de los coagulantes. Para determinar la concentración óptima se consideró la menor concentración del coagulante que removió el mayor valor de hidrocarburos

Análisis estadístico

Los datos obtenidos se procesaron empleando el programa estadístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences). Se compararon las concentraciones medias de los parámetros turbidez, color, hidrocarburos, A y G, DQO, SST y SSV, y las unidades de pH con respecto a cada tratamiento aplicando análisis de varianza (ANOVA) y prueba de Tukey.

Resultados y discusión

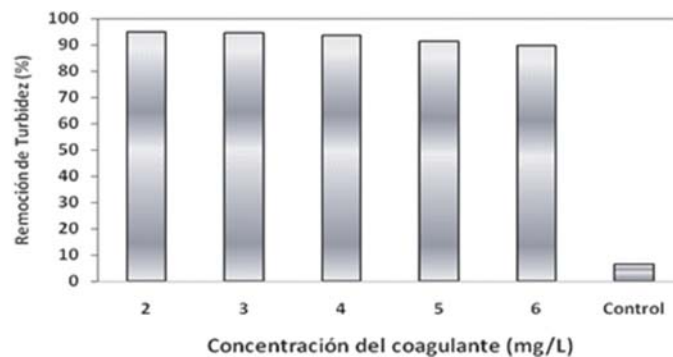
Las características fisicoquímicas de las APPM se presentan en la Tabla 1, los valores demuestran que las APPM son aguas con elevadas concentraciones de contaminantes y no cumplen con la normativa ambiental venezolana para descarga a cuerpos de agua (Gaceta Oficial, 1995). Los resultados obtenidos en esta investigación son diferentes a los presentados por otros investigadores, donde las APPM presentan bajas concentraciones de hidrocarburos y sólidos, estos cambios podrían relacionarse a cambios en los procesos productivos de la industria petrolera (Díaz y col., 2005; Castro y col., 2008; Gutiérrez y col., 2007).

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de las aguas de producción de petróleo asociados a la extracción de crudo mediano antes del tratamiento con coagulante

Parámetros	APPM	Gaceta Oficial (1995)
pH	8,10	6-9
Turbidez (NTU)	8323	NR
Color (UC)	60720	500
DQO (mg/L)	3533	350
Aceites y Grasas (mg/L)	2050	20
Hidrocarburos (mg/L)	1882	20
SST (mg/L)	1177	80
SSV (mg/L)	1080	NR
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	3630	NR
Cloruros (mg/L)	1323	1000

APPM: aguas asociadas a la extracción de crudo mediano. NR: no reportado.

Las APPM presentaron elevados valores de turbidez inicial de 8323 NTU; después del tratamiento con QC las remociones oscilaron entre 90% y 95% a concentraciones de quitosano comercial de 2, 3, 4, 5, 6 mg/L (Figura 1). Con la menor concentración del coagulante (2 mg/L) se alcanzó la mayor remoción de turbidez, obteniéndose un remanente de 446 NTU. Evidencias indican que el quitosano es un biomaterial con excelentes características coagulantes para procesos de tratamiento de las aguas residuales de alta turbidez y alcalinidad (Lárez, 2006). Caldera y col. (2011) demostraron que el quitosano a concentraciones de 40 a 48 mg/L remueve entre el 76% y 78% de la baja turbidez inicial (52 UNT) presente en aguas asociadas a la produc-

**Figura 1.** Comportamiento de la remoción de turbidez durante la aplicación del quitosano a APPM.

ción de crudo pesado (APPP). Estos resultados demuestran que el quitosano es eficiente para remover turbidez de las APP de alta y baja turbidez, sin embargo, se requiere menor concentración de quitosano para aguas más turbias.

El color inicial de las muestras de APPM fue de 60720 UC; después del tratamiento se lograron remociones de 95%, 94%, 95%, 92% y 90% (Figura 2), para las diferentes concentraciones del coagulante QC (2, 3, 4, 5 y 6 mg/L, respectivamente) mostrando un remanente de color entre 3000 y 6000 UC. Se puede observar que el quitosano remueve altos porcentajes color y turbidez de las APPM, sin embargo, se requiere un tratamiento adicional para disminuir los valores a lo establecido en normas ambientales (Gaceta Oficial, 1995).

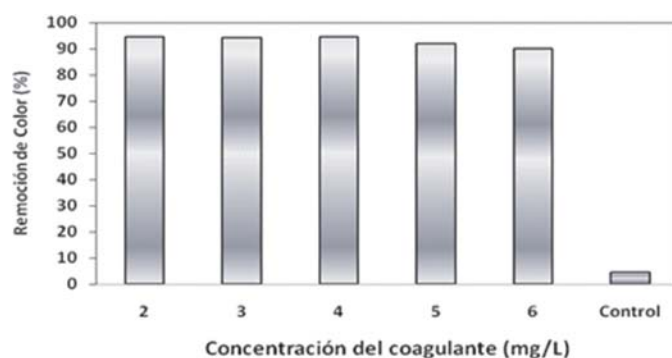


Figura 2. Comportamiento de la remoción de color durante la aplicación del quitosano a APPM.

En cuanto al pH de las APPM, se observó que la adición de QC no causó variaciones significativas ($p > 0,05$) manteniéndose entre 7,9 y 8,1 unidades. Estos valores están dentro del rango establecido en la normativa ambiental para descarga a cuerpos de agua (6-9) (Gaceta Oficial, 1995). Caldera y col. (2011) encontraron valores similares para APPP durante el tratamiento con QC. Otros investigadores reportan que la remoción turbidez mejoró cuando se disminuyó el pH a 6 unidades (Rizzo y col., 2008).

Después del tratamiento con QC se obtuvieron remociones de DQO inferiores a 60% (Figura 3), mostrando un mejor resultado la concentración de 4 mg/L de quitosano, donde se obtuvo un remanente de 1505 mg/L alcanzándose una remoción del 57%. Comparando con la normativa venezolana para descarga a cuerpos de aguas (Gaceta Oficial, 1995) se puede apreciar que para esta variable no se cumple con el rango que exige la legislación (350 mg/L). Caldera y col. (2011) presentaron remociones menores durante el tratamiento de APPP con QC, indicando que el quitosano no fue eficiente para remover DQO de las APP y asociando las bajas remociones a mecanismos de acción del coagulante.

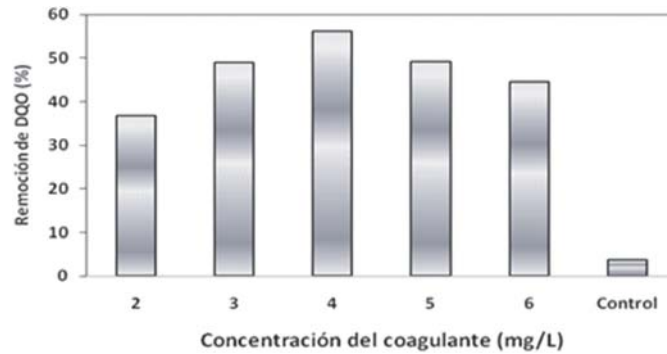


Figura 3. Comportamiento de la remoción de DQO durante la aplicación del quitosano a APPM.

Después de la sedimentación se obtuvo un remanente de A y G menor a 400 mg/L, equivalente a una remoción del 80% para la concentración de QC de 4 mg/L (Figura 4). La remoción para esta variable estuvo en el rango de 66% y 80%, sin embargo, las concentraciones después del tratamiento son mayores a las establecidas en la normativa ambiental (Gaceta Oficial, 1995). Los resultados demuestran que el quitosano, un biopolímero catiónico, es un coagulante efectivo para remover aceites y grasas de las APPM. Lárez (2006), refiere que el quitosano actúa como floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites. Mientras que Rojas y col. (2008), encontraron que los polímeros catiónicos remueven aceites y grasas de las APP.

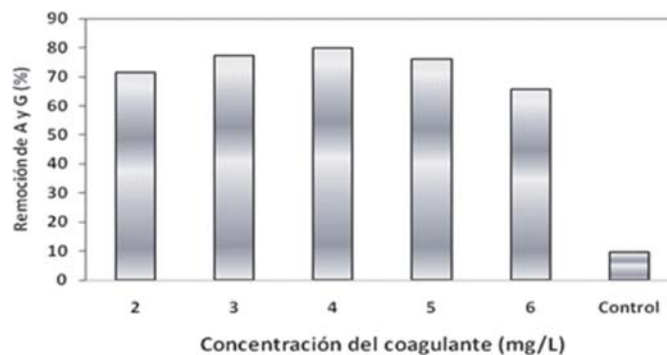


Figura 4. Comportamiento de la remoción de A y G durante la aplicación del quitosano a APPM.

Las concentraciones de hidrocarburos disminuyeron de 1882 mg/L antes del tratamiento hasta remanentes de 278, 258, 220, 321 y 548 mg/L para las concentraciones de quitosano de 2, 3, 4, 5, 6 mg/L, respectivamente. El mejor porcentaje de remoción (88%) se obtuvo cuando se aplicó la concentración de QC de 4 mg/L (Figura 4).

ra 5). Esta concentración fue considerada como óptima por la importancia que tiene la remoción de hidrocarburos en este tipo de agua residual. Se puede apreciar que después del tratamiento de coagulación-floculación y sedimentación las concentraciones de hidrocarburos son mayores al establecido en la normativa ambiental venezolana (Gaceta Oficial, 1995). Caldera y col. (2011) encontraron remociones del 90% durante el tratamiento de APPP con QC para la concentración de 46 mg/L, mientras que Ahmad y col. (2006) reportaron remociones de aceite de 70% para concentraciones de 300 mg/L de quitosano durante el tratamiento de efluentes provenientes de la obtención de aceite de palma. Esto demuestra la eficiencia del quitosano para remover compuestos aceitosos de las aguas residuales.

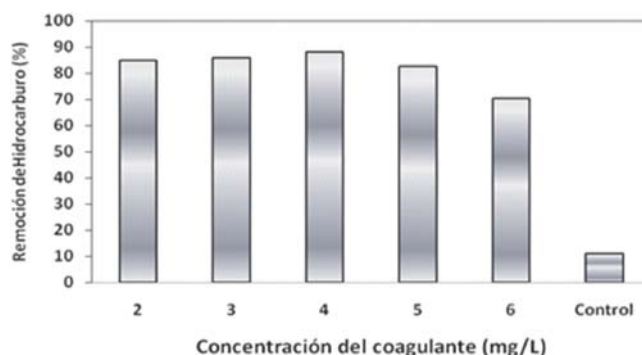


Figura 5. Comportamiento de la remoción de hidrocarburos durante la aplicación del quitosano a APPM.

Los SST y SSV se removieron en un rango de 77% a 89% (Figuras 6 y 7), obteniéndose para la dosis óptima de 4 mg/L concentraciones remanentes de 188 y 174 mg/L, respectivamente, con una remoción 84% de los sólidos presentes en las APPM. Cabe destacar que a pesar de la alta remoción obtenida en el tratamiento, esta variable presenta una concentración mayor a lo establecido en la legislación venezolana (Gaceta Oficial, 1995). Ahmad y col. (2006), encontraron remociones de sólidos suspendidos del 99% para una concentración de quitosano de 500 mg/L en aguas aceitosas de efluentes de aguas asociadas a la producción de aceite de palma.

Adicionalmente, comparando los tratamientos se observó diferencia significativa ($p < 0,05$) para los parámetros evaluados en función de la concentración de QC aplicada. También se observó diferencia significativa ($p < 0,05$) entre los tratamientos que recibieron QC con respecto al control para todos los parámetros evaluados. Hubo una alta correlación positiva entre la turbidez y las concentraciones de QC aplicadas; mientras que las concentraciones de hidrocarburos presentaron menor correlación. Por otra parte, la remoción de turbidez estuvo correlacionada positivamente con la remoción de hidrocarburos.

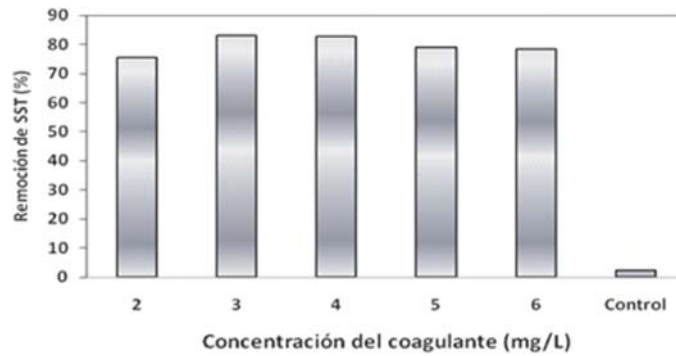


Figura 6. Comportamiento de la remoción de SST durante la aplicación del quitosano a APPM.

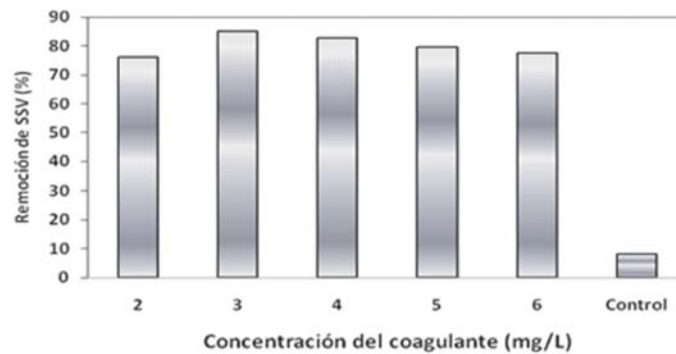


Figura 7. Comportamiento de la remoción de SSV durante la aplicación del quitosano a APPM.

El comportamiento del quitosano como coagulante en APPM se comparó con el mostrado por el policloruro de aluminio (PAC) en concentraciones que variaron de 120 a 280 mg/L. Se obtuvieron remociones para los parámetros turbidez, color, A y G, hidrocarburos SST y SSV entre 83% y 99%, mientras que la DQO varió en el rango de 64% a 79%. La dosis óptima para el PAC fue de 120 mg/L para la cual se obtuvieron remociones de A y G e hidrocarburos de 87% y 90%, respectivamente.

Estos resultados indican que el quitosano presenta un buen comportamiento como coagulante, con una diferencia del 6% y 2% en la remoción de A y G e hidrocarburos respectivamente, para la mejor concentración (4 mg/L). Según Renault y col. (2009) se requiere la mitad de cantidad de quitosano para lograr la misma remoción de turbidez que utilizando PAC. Mientras que Ahmad y col. (1998) señalan que el quitosano es un coagulante efectivo para remover aceite residual, requiriendo bajas dosis para su desestabilización, hasta 10 veces menores que las utilizadas con PAC.

Conclusiones

El quitosano es eficiente para la remoción de hidrocarburos, A y G, SST, SSV, turbidez y color presentes en las aguas asociadas a la producción de petróleo mediano (APPM), obteniéndose remociones superiores al 80% para la concentración óptima de 4 mg/L.

El quitosano es una alternativa de coagulante para la remoción de altas concentraciones de hidrocarburos presentes en aguas asociadas a la producción de petróleo de alta y baja turbidez.

Agradecimiento

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de LUZ por el financiamiento de este proyecto.

Referencias bibliográficas

- Ahmad A., Sumathi S. y Hameed B. (2006). Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil milk effluent by chitosan, alum and PAC. **Chemical Engineering Journal** 118 (1-2), 99-105.
- APHA, AWWA, WCF. (1998). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18th Ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington, DC., USA, 1207 pp.
- Caldera Y, Rodríguez Y., Oñate H., Prato J. y Gutiérrez E. (2011). Eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de baja turbidez asociadas a la producción de petróleo. **Revista Tecnocientífica URU** 1 (1), 45-52.
- Caldera Y., Clavel N., Briceño D., Nava A., Gutiérrez E. y Mármol Z. (2009). Quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo. **Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas** 43 (4), 541-555.
- Castro F., Fernández N. y Chávez M. (2008). Disminución de la DQO en aguas de formación utilizando cepas bacterianas. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia** 31 (3), 256-265.
- Díaz A., Rincón N., Marín J., Behling E., Chacín E. y Fernández N. (2005). Degradación de fenoles durante el tratamiento biológico de aguas de producción petroleras. **Ciencia** 13 (3), 281-291.
- Divakaran R. y Pillai S. (2002). Flocculation of river silt using chitosan. **Water Research** 36 (35), 2412-2418.
- Fuentes L., Contreras W., Perozo R., Mendoza I. y Villegas Z. (2008). Uso del quitosano obtenido de *Litopenaeus schmitti* (Decapoda, Penaeidae) en el tratamiento de agua para el consumo humano. **Multiciencias** 8, Extraordinario, 281-287.

- Fuentes L., Mendoza I., López A., Castro M., y Urdaneta C. (2011). Efectividad de un coagulante extraído de *Stenocereus griseus* (Haw.) Buxb. en la potabilización del agua. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia** 34 (1), 48-56.
- Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5021. (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Extraordinaria. Lunes 18 de diciembre. Decreto 883. Venezuela.
- García A., Arreguín F., Hernández S. y Lluch D. (2004). Impacto ecológico de la industria petrolera en sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: Una revisión. **Inter-ciencia** 29 (6) 311-319.
- Guerrero C., Escobar S. y Ramírez D. (2005). Manejo de la salinidad en aguas asociadas de producción de la industria petrolera. **Investigación e Ingeniería** 25 (3), 27-33.
- Gutiérrez E., Caldera Y., Fernández N., Blanco E., Paz N. y Mármol Z. (2007). Biodegradabilidad anaerobia termofílica de aguas de producción de petróleo en reactores por carga. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia** 30 (2), 111-117.
- Gutiérrez E., Caldera Y., Pérez F., Blanco E. y Paz N. (2009). Comportamiento de metales presentes en aguas de producción de petróleo durante el tratamiento anaerobio termofílico. **Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas** 43 (1), 145-160.
- Gutiérrez E., Fernández N., Herrera L., Sepúlveda Y. y Mármol Z. (2002). Efecto de la aplicación de ozono sobre la biodegradabilidad de aguas de formación. **Multiciencias** 2 (1), 50-54.
- Lárez C. (2006). Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro. **Avances de Química** 1 (2), 15-21.
- Li Q., Kang C. y Zhang C. (2005). Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium. **Process Biochemistry** 40 (2), 873-877.
- Niquette P., Monette F., Azzouz A. y Hausler R. (2004). Impacts of substituting aluminium-based coagulants in drinking water treatment. Review article. **Water Qual. Res. J. Canada** 39 (3), 303-310.
- Renault F., Sancey B., Bodot P. y Crini G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation process- An eco-friendly approach. **European Polymer Journal** 45 (5), 1337-1348.
- Rincón, N., Cepeda N., Díaz, A., Behling E., Marín J. y Bauza R. (2008). Comportamiento de las fracciones orgánicas en aguas de producción petroleras con digestión anaerobia. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia** 31(2), 169-176.
- Rizzo L., Di Gennaro A., Gallo M. y Belgiorno V. (2008). Coagulation/chorination of surface water: a comparison between chitosan and metal salts. **Separation and Purification Technology** 62 (1), 79-85.
- Rojas C., Rincón N., Díaz A., Colina G., Behling E., Chacín E. y Fernández N. (2008). Evaluación de una unidad de flotación con aire disuelto para el tratamiento de aguas aceitosas. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia** 31 (1), 50-57.
- Romero J. (2005). **Calidad del agua**. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. Bogotá. 469 p.