

Contenido de fracciones orgánicas en aguas de producción de petróleo

Edixon Gutiérrez^{1*}, Yaxcelys Caldera², Leopoldo Ruesga¹, Cristina Villegas¹, Roscio Gutiérrez¹, Ninoska Paz¹, Edith Blanco¹ y Zulay Mármol³

¹Centro de Investigación del Agua (CIA). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela. * egutierr12@gmail.com

¹Escuela de Ingeniería Química Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta.

²Laboratorio de Investigaciones Ambientales del Núcleo Costa Oriental del Lago (LIANCOL). Universidad del Zulia. Cabimas, estado Zulia, Venezuela

³Laboratorio de Tecnología de los Alimentos. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia. Venezuela.

Recibido 18-03-11 Aceptado 20-05-11

Resumen

Se estudió el contenido de las fracciones orgánicas en las aguas de producción (AP) asociadas a la extracción de petróleo liviano (APPL), petróleo mediano (APPM) y petróleo pesado (APPP). Para ello se obtuvieron muestras simples de AP del Patio de Tanque Ulé, ubicado en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo estado Zulia. Las muestras se conservaron a 4°C hasta su utilización. Las características fisicoquímicas de las AP se determinaron siguiendo la metodología establecida en métodos estándar. Las fracciones orgánicas presentes en las AP se extrajeron y cuantificaron utilizando el método ASTM D2007-75 Gravimétrico modificado. Los resultados muestran que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los contenidos de las fracciones orgánicas en las AP. Por otra parte, el contenido de las fracciones orgánicas presentes en las AP permite confirmar que la diferencia de biodegradabilidad anaerobia de las AP estaría asociada a la composición de los crudos a los cuales están asociadas estas aguas. La diferencia entre las fracciones orgánicas presentes en las AP podría deberse a la diferencia de solubilidad de esas fracciones en el agua.

Palabras clave: Fracciones orgánicas, biodegradabilidad, aguas de producción, petróleo.

Organic fractions in water from crude oil production

Abstract

The organic fractions content in the water from crude oil production (WCOP) from the extraction of light petroleum (WLP), medium petroleum (WMP) and heavy petroleum (WHP) were studied. WCOP was collect from the yard of tank Ulé, Maracaibo, Zulia state. The samples were kept at 4°C until they were used. The physico-chemistry characteristics were determined following the methodology established in the standards methods. The organics fractions were carried out and quantified using the ASTM D2007-75 modified Gravimetric methods. The results showed that exist significant differences ($p < 0.05$) between the organic fractions content in the WCOP.

In the other hand, the organic fractions content can confirm that the anaerobic biodegradability of the WCOP is related with the crude composition which the water is associated. More over, the difference between the organic fractions present in the WCOP may be due to the difference solubility of these organic fractions in the water.

Key words: organic fractions, biodegradability, water from crude oil production.

Introducción

Las aguas de producción (AP) constituyen un subproducto de la explotación petrolera, la cantidad de las mismas depende entre otros del método de extracción y de la naturaleza del yacimiento, pudiendo variar de un pozo a otro en un mismo yacimiento [1]. Venezuela constituyó el país con mayor reservas de crudo en la región Latinoamericana y el Caribe para el año 2009, con un total de 211173 millones de barriles [2], con una producción de crudo de 2,878 millones de barriles por día para esa fecha.

Las AP presentan una composición compleja ya que contienen crudo libre y emulsionado, hidrocarburos, sólidos suspendidos, gases, sales, mercaptanos, y otros compuestos [1, 3, 4], representando un problema cuando se intenta reinyectarlas ya que pueden causar problemas de taponamiento del yacimiento, ocasionando daños al mismo [5, 6].

En cuanto a la composición de las AP, Gutiérrez *et al.* [7] reportaron en un estudio de biodegradabilidad anaerobia temofílica de las aguas de producción de petróleo provenientes de la extracción de crudo liviano (APPL), mediano (APPM) y pesado (APPP), que esta biodegradabilidad pudiera estar relacionada con la composición del crudo con el cual está asociada.

Por otra parte, el crudo contiene cantidades de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, compuestos estos que se han denominado SARA, por la técnica o procedimiento de extracción y determinación de los componentes en familias de compuestos. Los saturados son principalmente parafinas con pocas especies nafténicas, mientras que los aromáticos están conformados por compuestos de anillos aromáticos. Por otra parte, las resinas tienen en su estructura compuestos aromáticos de mayor número de anillos. Los asfaltenos se consideran como moléculas polares similares a las resinas; sin embargo, son de mayor peso molecular, que pueden contener metales y compuestos nitrogenados del tipo porfirínicos [6].

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la composición de las fracciones orgánicas en las AP proveniente de la extracción de crudo liviano, mediano y pesado, del Patio de Tanques de Ulé, del estado Zulia, con la finalidad de confirmar las apreciaciones de Gutiérrez *et al.* [7].

Parte Experimental

Muestras de agua

Las AP se obtuvieron del Patio de Tanques de Ulé, ubicado en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo estado Zulia, provenientes de las segregaciones Tía Juana Liviano (TJL), Urdaneta Pesado (UP), Tía Juana Mediano (TJM) y de las deshidrataciones en los Patios de Punta Gorda (Rosa Mediano, RM), Shell ULE, F-6/H-7 y Terminal Lacustre La Salina (TLLS). Las AP provienen de la separación del agua asociada a extracción de crudo liviano (>31,8° API), crudo mediano (22° API-29,9° API) y crudo pesado (10° API-21,9° API), clasificación según el Instituto Americano del Petróleo [8].

Las muestras se colectaron por muestreo simple cada 15 días, se refrigeraron a 4°C para su conservación hasta su utilización. Las características fisicoquímicas de las AP se determinaron siguiendo la metodología establecida por métodos estándar [9]. La Tabla 1 muestra estas características.

Tabla 1. Caracterización de las aguas de producción

Parámetros	APPL	APPM	APPP
pH	8,3	8,5	8,2
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2670	2800	1000
DQO (mg/L)	1280	933	864
N-NTK (mg/L)	20	15,1	15,7
Fósforo (mg/L)	2,20	3,5	1,98
Hidrocarburos Totales (mg/L)	224,2	148,7	52,7

APPL: agua de producción proveniente de la extracción de crudo liviano

APPM: agua de producción proveniente de la extracción de crudo mediano

APPP: agua de producción proveniente de la extracción de crudo pesado

Extracción de las fracciones orgánicas de las AP

Los componentes orgánicos presentes en las AP se extrajeron y cuantificaron utilizando el método ASTM D2007-75 Gravimétrico modificado [10]. Se realizó una extracción líquido-líquido (ELL), utilizando 2800±50 mL de AP y 300 mL de xileno. La mezcla se agitó en un embudo de separación durante 15 min, se le agregó 1mL de ácido clorhídrico (HCl) para evitar la formación de emulsiones por neutralización de las sales presentes, y se dejó reposar por 15 min. Posteriormente se filtró a través de papel de filtro conteniendo 10 gramos de sulfato de sodio (Na₂SO₄), el filtrado se dejó en campana a temperatura ambiente hasta la evaporación total del solvente, obteniéndose por pesada la cantidad de compuestos orgánicos presentes en las AP.

Al producto de la ELL se le agregó *n*-heptano, se agitó durante 30 min, se dejó asentar por 30 min, filtrándose luego a través de papel de filtro de membrana 0,45 µm de tamaño de poro. El precipitado se lavó con *n*-heptano hasta que no se observó color en el solvente. El papel se dejó secar en un desecador hasta la evaporación total del solvente, se pesó para obtener la fracción de asfaltenos.

Para la obtención del resto de las fracciones orgánicas, se utilizó una columna cromatografía de 28 cm x 0,50 cm d.i., empacada con alúmina activa, con lana de vidrio como amortiguador del flujo de solvente. Inicialmente se utilizó como fase móvil *n*-heptano hasta que no se observó color en el efluente de la columna para colectar la fracción de saturados; el volumen utilizado varió dependiendo del ensayo realizado. Luego se pasó una mezcla de *n*-heptano/tolueno (3:1) para colectar la fracción de aromáticos. Posteriormente se pasó tolueno con una pequeña porción polar de metanol (0,6% v/v) para colectar las resinas. Las muestras coleccionadas se secaron apropiadamente para su pesado. La visualización de la fracción de aromáticos se utilizó una lámpara ultravioleta por la fluorescencia ante esta longitud de onda (254 nm). Los reactivos utilizados fueron de grado HPLC, se aplicaron en forma pura, secuencialmente. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Análisis estadístico de los datos

Los datos obtenidos se corresponden a tres muestreos para cada AP (APPL, APPM y APPP). Las determinaciones se realizaron por triplicado, se procesaron empleando el programa estadístico SPSS para Windows. Las variaciones de las fracciones orgánicas con las AP, se determinaron aplicando análisis de varianza (ANOVA) y prueba de Tukey. La variación significativa se determinó para un intervalo de confianza del 95% ($p < 0,005$); además se realizó un estudio de correlación múltiple con la finalidad de observar la relación entre las diferentes fracciones orgánicas en las AP.

Resultados y discusión

Las cantidades de hidrocarburos obtenidos en las AP fueron 224,2; 148,7 y 52,7 mg/L para las APPL, APPM y APPP respectivamente, observándose que la cantidad de hidrocarburos colectados aumentaron con el aumento de la gravedad API del crudo con el cual las AP estuvieron en contacto. Díaz *et. al.* [10] reportan una menor cantidad de hidrocarburos en las aguas de producción de crudo liviano (48,7 mg/L), utilizando diclorometano como solvente de extracción, cantidad que difiere con los encontrados en este estudio. Esta diferencia en los resultados puede estar asociada a la afinidad de los compuestos orgánicos presentes en las AP por los solventes de extracción, y a la eficiencia de los procesos de separación de las emulsiones crudo-agua en el Patio de Tanques en el momento de la toma de las muestras.

La Tabla 2 muestran los porcentajes de las fracciones orgánicas presentes en las AP. Se observa que existe diferencia significativa ($p < 0,05$) en cuanto al contenido de las fracciones de saturados, aromáticos I y resinas en las APPL con respecto a las APPM y APPP. Así, la fracción de saturados para las APPL fue de 76,62% frente a 25,32% y 23,97% para las APPM y APPP respectivamente. Se puede observar que las APPM no mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto a las APPP.

Por otra parte, existe una tendencia al incremento de las fracciones de saturados en las aguas de producción ($r=0,871$), con el incremento de la gravedad API del crudo a la cual estuvo asociada el agua, siguiendo el orden APPL>APPM>APPP. En cuanto a la fracción de aromáticos I, las APPL presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto a las APPM y APPP, con porcentajes de 4,50%, 2,31% y 2,72% para las APPL, APPM y APPP respectivamente. En relación a los aromáticos II no se obtuvo diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las distintas aguas de producción.

Tabla 2. Fracciones orgánicas en las aguas de producción

Fracciones	APPL ¹ (%)	APPM ¹ (%)	APPP ¹ (%)
Saturados	76,62 ^a	25,32 ^b	23,97 ^b
Aromáticos I	4,50 ^a	2,31 ^b	2,72 ^b
Aromáticos II	3,54 ^a	3,25 ^a	3,43 ^a
Resinas	6,34 ^a	61,49 ^b	64,70 ^b
Asfáltenos	7,73 ^a	5,99 ^a	5,14 ^a

(1) valores de medias con letras distintas en la misma fila son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

APPL: agua de producción proveniente de la extracción de crudo liviano

APPM: agua de producción proveniente de la extracción de crudo mediano

APPP: agua de producción proveniente de la extracción de crudo pesado

En relación a los aromáticos, se ha reportado que su presencia en aguas podría afectar la biodegradabilidad de las mismas, cuando sean sometidas a procesos biológicos, puesto que están relacionados con la toxicidad; al respecto, García *et. al.* [11] indican que el crudo liviano contiene hidrocarburos monoaromáticos (benceno, tolueno, xileno) los cuales son tóxicos y poseen significativa solubilidad en agua, por lo que su presencia incrementa su rápido potencial de bioacumulación. Sin embargo, se ha demostrado que efluentes conteniendo ciertos compuestos monoaromáticos como compuestos fenólicos, pueden ser degradados en forma anaerobia, consiguiendo reducciones entre el 83% al 97% de los mismos [12].

En cuanto a las resinas, se observó que la fracción aumentó con respecto a la disminución de la gravedad API con la cual las AP estuvieron asociadas, siguiendo el orden APPL<APPM<APPP; aun cuando no se observó diferencias significativa ($p < 0,05$) entre las APPM y las APPP. Así mismo, se observó una correlación inversa entre la fracción de saturados y la fracción de resinas ($r=-0,996$); es decir, las APPL presentaron mayores fracciones de saturados, mientras que las APPM y las APPP presentaron mayores fracciones de resinas, orden que se corresponde con la composición de los crudos con los cuales se encuentran asociadas las aguas, como se puede observar en la Tabla 3.

Se ha reportado que el crudo pesado produce efectos de baja toxicidad y de largo plazo, ya que la mayoría de sus componentes son ceras, asfaltenos y compuestos polares; éstos no tienen gran significación en términos de bioaprovechamiento o toxicidad, pero su persistencia en sedimento es de largo plazo debido a las bajas tasas de degradación [11].

Tabla 3. Composición en fracciones SARA de crudos liviano y pesado de crudos provenientes de yacimientos de la región Occidental de Venezuela.

Crudo	Saturados (%p/p)	Aromáticos I (%p/p)	Aromáticos II (%p/p)	Resinas (%p/p)	Asfaltenos (%p/p)
Liviano	65,71±2,25	4,36±0,32	2,97±0,18	22,29±2,41	3,47±1,82
Pesado	51,65±11,12	9,86±5,25	6,14±2,57	25,47±6,80	6,37±2,59

Fuente: Laboratorio de Servicios Técnicos Petroleros (FLSTP) Universidad del Zulia. Maracaibo, 2007.

Al comparar los resultados obtenidos en este estudio (Tabla 2) con los mostrados en la Tabla 3, se observa que existen diferencias entre las fracciones de saturados y resinas para las APPL y APPP, con los crudos liviano y pesado. Para los crudos liviano y pesado existe una diferencia entre la fracción de saturados no muy marcada (65,71% y 51,65% respectivamente), con la diferencia de la misma fracción entre las APPL y APPP (76,62% y 23,97% para las APPL y APPP respectivamente). De igual forma, el contenido de resinas para el crudo liviano fue de 22,29% y 25,47% para el crudo pesado, frente a 6,34% y 64,70% para las APPL y APPP respectivamente. Gutiérrez *et al.* [7] reportaron que la suma de saturados y aromáticos para el crudo liviano fue de 73,07% y para el crudo pesado fue de 67,65%, una diferencia de 5,42% entre las fracciones de saturados y aromáticos para los dos cortes de petróleo. En este estudio se encontró que la suma de saturados y aromáticos para la APPL fue de 84,66% y para las APPP 30,12%, una diferencia de 54,54% entre estas fracciones para las dos AP (APPL y APPP), marcadamente opuestas a los encontrados para los crudos. Asimismo, la suma de estas fracciones para las APPM fue de 30,88%, lo que reporta una diferencia en el contenido de estas dos fracciones de 53,78% entre las APPL y las APPM. Esta discrepancia podría entonces explicar la diferencia de biodegradabilidad que reportaron Gutiérrez *et al.* [7]; sin embargo, se debe estudiar cuáles son los factores que influyen en ello, la cual podría deberse a la solubilidad de las fracciones orgánicas en el agua.

Las AP presentaron poca diferencia con respecto a los porcentajes de la fracción de asfaltenos, encontrándose el mayor valor para las APPP (7,73%), mientras que las APPL y las APPM los valores fueron 5,99% y 5,14% respectivamente. Se observa también en la Tabla 2, que no hubo diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los valores encontrados en las distintas AP. Los resultados de la fracción de asfaltenos en las APPM y APPP son menores a los reportados por Pereira y López [13], quienes reportan que para un crudo Furrial (21,0° API) la fracción de asfaltenos fue de 7,6%.

Las fracciones orgánicas en las AP varían en relación al crudo al cual están asociadas dichas aguas. Al compararse el contenido de las fracciones orgánicas presentes en las AP, se observa que las APPM y las APPP presentan un contenido similar de todas las fracciones orgánicas, puesto que no se observan diferencias significativas ($p > 0,05$) entre estas. Caso contrario se observó con las APPL, cuyas fracciones orgánicas difieren ($p < 0,05$) en cuanto a las fracciones de saturados, aromáticos I y resinas con respecto a las APPM y las APPP.

La presencia de crudo en aguas provenientes de actividades de la industria petrolera o petroquímica ha sido reportada por Gulyas y Reich [14] quienes determinaron compuestos orgánicos en muestras de aguas residuales provenientes de diferentes etapas de tratamiento de una refinería. Encontraron que en las muestras extraídas con diclorometano estuvieron presentes alcanos lineales y ramificados, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos de unos dos y tres anillos; así como, pequeñas concentraciones de heterociclos.

Al respecto, Xu *et. al.* [6] reportan resultados similares a los presentados en este estudio, durante la caracterización de muestras de crudos desasfaltados. Encontraron que hubo variación de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas con respecto a las propiedades de los crudos evaluados; indicando que el crudo parafínico presentó mayor porcentaje de saturados (60,9% a 66,5%) que el nafténico (32,0% a 43,5%). Mientras, que la relación fue inversa para la fracción de resinas, encontrando mayor cantidad en el crudo nafténico (18,7% a 25,1%) que en el parafínico (8,8% a 11,1%).

Por otra parte, Segovia [15] optimizó el método de separación SARA para crudos pesados del Campo Boscán de PDVSA, realizando separación por cromatografía de adsorción en columna de alúmina activada como soporte. Refiere que las fracciones de saturados y resinas fueron de 19,3% y 25,1% respectivamente, menores a los obtenidos en el presente estudio; sin embargo, al contrastarlos con la Tabla 3, los valores de la fracción de resinas son comparables, no así para la fracción de saturados.

Conclusiones

Se establecieron diferencias en el contenido de las fracciones de saturados, aromáticos I, y resinas en las APPL con respecto a las APPM y APPP, pero no entre las APPM y APPP.

Las APPL presentaron mayores fracciones de saturados, mientras que las APPM y las APPP presentaron mayores fracciones de resinas, orden que se corresponde con la composición de los crudos con los cuales se encuentran asociadas.

La diferencia entre las fracciones de saturados y aromáticos podría explicar la diferencia de biodegradabilidad de las AP; sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales de otros factores que puedan estar ocasionando variaciones en estas fracciones.

Agradecimiento

Este trabajo fue realizado gracias al financiamiento otorgado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES).

Referencias bibliográficas

1. Gutiérrez E., Fernández N., Herrera L., Sepúlveda Y. y Mármol Z.: "Efecto de la aplicación de ozono sobre la biodegradabilidad de aguas de formación". *Multiciencias*, Vol. 2, No. 1, (2002), 50-54.
2. OPEC. "Annual statistical bulletin 2009 of the Organization of the petroleum exporting countries [On-line], 106 páginas. Disponible en: http://www.opec.org/opec_web/staticfilesproject/media/downloads/publications/ASB2009.pdf (2009).
3. Li Q., Kang C. y Zhnag C. "Wastewater produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium". *Process Biochemistry*. Vol. 73, No. 3, (2001), 322-328.
4. Faría E. "Caracterización del agua de formación e inyección como herramienta para evaluar y monitorear yacimientos. Casos prácticos: Segregación Rosa Media no de PDVSA". *Primeras Jornadas de Investigación y Postgrado de la Universidad del Zulia en la Costa Oriental del Lago*. (2000), 101-116.
5. Ma H. y Wang Ba. "Electrochemical pilot-scale plant for oil produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 132, (2006), 237-243.
6. Xu C., Gao J., Zhao S. y Lin S. "Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields". *FUEL* Vol. 84, No. 6, (2005), 669-674.

7. Gutiérrez E., Caldera Y., Fernández N., Blanco E., Paz N. y Mármol Z. “Biodegradabilidad anaerobia termofílica de aguas de producción de petróleo en reactores por carga”. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 30, No. 2, (2007), 111-117.
8. Neuman H., Severin D. y Paczynska –Lahme B. “Composition and properties of petroleum”. *Geology of Petroleum*. Editorial John Wiley and Sons. New York. Vol. 5 (1981).
9. APHA, AWWA, WEF. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. 2nd Edition. American Public Health Assoc. Washington, DC, USA. (1998).
10. Díaz V., Bauza R., Cepeda N., Behling E., Díaz A., Fernández N. y Rincón N. “Desarrollo y validación de un método micro-SARA para la determinación de fracciones orgánicas de crudo en aguas de producción petrolero con tratamiento anaerobio”. *Ciencia*, Vol. 15, No. 1, (2007), 95-104.
11. García-Cueller A., Arreguín-Sánchez F., Hernández S. y Lluch-Cota D. “Impacto ecológico de la industria petrolera en la sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: una revisión. *Interciencia*. Vol. 29, No. 6, (2004), 311-319.
12. Charest A., Bisailon G., Lépine F. y Beaudet R. “Removal of phenolic compounds from a petrochemical effluent with a methanogenic consortium”. *Canadian Journal Microbiology*. Vol. 45, (1999), 235-241.
13. Pereira J. y López I. Interacciones resinas-asfaltenos: correlación con la precipitación de asfaltenos. *Ciencias*. Vol. 14, No. 1, (2006), 132-142.
14. Gulyas H. y Reich M. “Organic compounds at different stages of refinery wastewater treatment plant”. *Water Science and Technology*. Vol. 32, No. 7, (1995), 119-126.
15. Segovia S. “Optimización del método SARA para separar saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de crudos pesados. Tesis de Pregrado. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela (1995).