

Eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de baja turbidez asociadas a la producción de petróleo

Yaxcelys Caldera^{1*}, Yim Rodríguez², Hernando Oñate², Jhosana Prato³ y Edixon Gutiérrez^{3,4}

¹Laboratorio de Investigaciones Ambientales. Núcleo Costa Oriental del Lago. Universidad del Zulia. Cabimas, estado Zulia, Venezuela. *yaxcelysc@hotmail.com

²Facultad de Ingeniería y Tecnología. Universidad Popular del Cesar. Valledupar, Colombia.

³Centro de Investigación del Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

⁴Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

Recibido 05-04-11 Aceptado 20-05-11

Resumen

El quitosano es un polímero natural que se ha empleado como coagulante primario en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, son pocas las investigaciones sobre su uso en aguas complejas como las aguas de producción de petróleo (APP). En esta investigación se evaluó la eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de APP de baja turbidez (52 NTU). Las muestras de APP provenientes de crudo pesado (APPP) se recolectaron en el Patio de Tanque de Ulé, Costa Oriental del Lago, estado Zulia Venezuela. Se trabajó con quitosano Comercial Sigma Chemical Co. (QC) evaluándose las concentraciones de 40, 42, 44, 46 y 48 mg/L. Se determinaron los parámetros hidrocarburos, aceites y grasas (A y G), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), turbidez, color y pH antes y después del tratamiento con el coagulante. El QC fue eficiente para remover hidrocarburos, turbidez y color de las APPP, obteniéndose remociones superiores al 75% para la concentración óptima de 48 mg/L. Después del tratamiento con QC las concentraciones de hidrocarburos disminuyeron a valores menores a los establecidos en la normativa ambiental. El QC se presenta como alternativa para remover hidrocarburos de las APPP.

Palabras clave: Quitosano, coagulante, aguas de producción de petróleo, hidrocarburos, turbidez.

Efficiency of chitosan as coagulant during treatment of low turbidity water associated crude oil production

Abstract

Chitosan is a natural polymer that has been used as primary coagulant in wastewater treatment. However, there are few research on its use in complex water as the crude oil production water (WCP). In this study the effectiveness of chitosan as a coagulant during WCP treatment of low turbidity water (52 NTU) was evaluated. WCP samples from extraction of heavy crude oil (WHC) were collected in the yard tank of Ulé, located in the eastern coast

of the Maracaibo's lake, state Zulia Venezuela. The Sigma Chemical Co. Commercial chitosan (QC) was evaluated the concentrations of 40, 42, 44, 46 and 48 mg / L. The following parameters hydrocarbons, oil and grease (O&G), chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS), volatiles suspended solids (VSS), turbidity, color and pH were determined before and after treatment with the coagulant. The QC was efficient for the removal of hydrocarbons, turbidity and color present in the WHC, obtaining over 75% removal for the optimal concentration of 48 mg/L. After treatment with QC hydrocarbon concentrations decreased to values lower than those established by environmental regulations. The QC is presented as an alternative to remove hydrocarbons from WHC.

Key words: Chitosan, coagulant, water oil production, hydrocarbons, turbidity.

Introducción

Las aguas de producción petróleo (APP) originadas durante la exploración y producción del crudo, presentan una serie de compuestos que varían dependiendo de localización geográfica de los yacimientos, los métodos de extracción, los tratamientos químicos y del contacto entre el crudo y la formación. Entre las características fisicoquímicas de las APP se destaca la concentración de hidrocarburos producto de su contacto con el crudo, representado un problema cuando se intenta reutilizarlas o descargarlas, debido a los daños que pueden ocasionar [1].

Entre los tratamientos aplicados para disminuir los contaminantes se encuentra la coagulación. Existen varios productos que se emplean como coagulantes y floculantes para el tratamiento de aguas naturales y residuales, como sulfato de aluminio, policloruro de aluminio, cloruro férrico y polímeros sintéticos, entre otros [2]. Sin embargo, debido a diversas razones entre las cuales podrían mencionarse: incremento de la concentración del metal en el agua tratada, producción de lodo, toxicidad, efecto del pH y temperatura, dosis requeridas, costos y eficiencia, está aumentando el interés en desarrollar coagulantes alternativos de bajo costo, seguros, biodegradables y que no produzcan contaminación secundaria [2].

El quitosano es un polímero catiónico lineal, biodegradable, no tóxico, de alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable [3,4]. El quitosano se ha empleado como coagulante primario en aguas residuales industriales tales como las avícolas, lácteas, industrias de alimentos y cárnicas, como floculante para remoción de partículas coloidales sólidas y aceites, y para la captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas, así como también en aguas naturales con diferentes valores de turbidez [5].

En esta investigación se evaluó la eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo pesado (APPP) de baja turbidez.

Parte experimental

Preparación de la solución coagulante

Para la preparación de la solución coagulante se trabajó con quitosano comercial Sigma Chemical Co. (QC). La muestra se disolvió en ácido clorhídrico 0,10 M, preparando soluciones al 1,0% [6]. Se seleccionaron las concentraciones de 40, 42, 44, 46 y 48 mg/L de solución de QC.

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, provenientes de la separación del agua asociada a la extracción de crudo pesado (10°API-21,9°API). Se realizaron muestreos simples, ocho para la caracterización de las APP y tres para las pruebas de coagulación. 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

La evaluación de la coagulación se llevó a cabo utilizando un aparato de Prueba de Jarra modelo JLT6; se agregó 1 L de APPP, a cada uno de los seis vasos de precipitado de 1000 mL, 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 (4,0; 4,2; 4,4; 4,6 y 4,8 mL) usando una pipeta, se procedió luego al mezclado lento (30 rpm, 20 min), para finalizar con la fase de sedimentación (30 min). Los ensayos se realizaron por triplicado, a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los parámetros fisicoquímicos de cada una de las muestras se midieron antes y después del tratamiento. Para determinar la concentración óptima se consideró la menor concentración (óptima) del coagulante que removió el mayor valor de hidrocarburos.

Parámetros analizados

Para la caracterización de las APP se determinó la turbidez, color, alcalinidad, pH, demanda química de oxígeno (DQO), aceites y grasas (A y G), hidrocarburos, fósforo, nitrógeno total Kjeldahl (NTK), metales, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV) y cloruros según lo establecido en los métodos estándar [7]. Mientras que los parámetros hidrocarburos, turbidez, DQO, SST, SSV, A y G, color y pH se analizaron antes y después del tratamiento de coagulación para evaluar la efectividad del quitosano.

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica de los parámetros más relevantes de las APP. Al comparar los resultados con la normativa ambiental vigente para descarga a cuerpos de agua [8], se obtuvo que el pH fue de 8 unidades, encontrándose dentro del rango de 6 a 9, la DQO, SST y color estuvieron por debajo de los límites, mientras que las concentraciones de hidrocarburos, A y G y cloruros superan los límites establecidos.

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

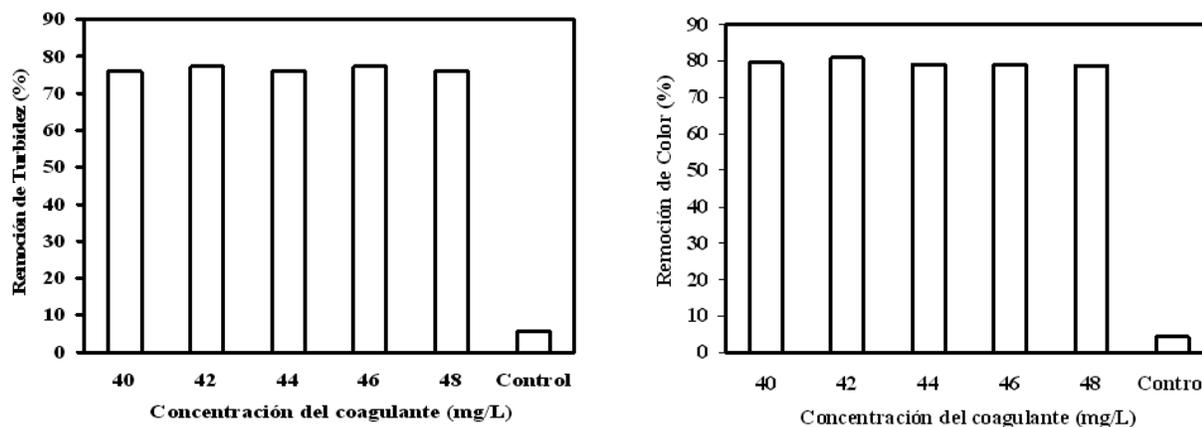
Parámetros	APPP	Gaceta Oficial [8]
pH	8,08	6 – 9
Turbidez (NTU)	52,7	NR
Color (UC)	438,7	500
DQO (mg/L)	355,17	350
Aceites y Grasas (mg/L)	100,1	20
Hidrocarburos (mg/L)	51,86	20
SST (mg/L)	70	80
SSV (mg/L)	54	NR
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	1.085	NR
Nitrógeno (mg/L)	12,4	40
Fósforo (mg/L)	1,8	10
Cloruros (mg/L)	1234	1000

APPP: aguas asociadas a la extracción de crudo pesado. NR: No reportado

En general las APPP caracterizadas en esta investigación pueden considerarse como aguas diluidas con bajos valores de turbidez, al compararlas con la APPP caracterizadas por Caldera *et. al.* [5]. Las APPP mostraron algunas diferencias al compararlas con las reportadas por otros investigadores [9, 10, 11, 12]. Estos resultados indicaron la variación en las APP debido quizás a cambios ocurridos en la industria petrolera en cuanto a la producción de crudo.

En la Figura 1 se muestra el comportamiento de la remoción turbidez después del tratamiento de las APPP con QC para las diferentes concentraciones evaluadas (40, 42, 44, 46 y 48 mg/L), se observa poca variación, manteniéndose entre 76% y 78%, sin tendencia regular en el comportamiento con respecto a las concentraciones de QC agregadas. La turbidez residual disminuyó a 12 NTU, para la concentración de 42 mg/L de QC. También se observa en la Figura 1 una remoción de turbidez del 6% en muestras APPP sin coagulante (control), lo que permite evidenciar la acción y efectividad del quitosano para remover turbidez de las APPP. Rojas *et. al.* [10] reportan remociones de turbidez en APP de más del 90% durante el tratamiento con polímeros catiónicos; mientras que Selmer *et. al.* [13], refieren 90% de remoción de la turbidez presente en aguas residuales de industrias lácteas después del tratamiento con quitosano. Por su parte, Caldera *et. al.* [5] encontraron remociones de menores al 56% cuando evaluaron APPP con turbidez inicial de 140 NTU aplicando QC, después de filtrar las muestras la remoción alcanzó 90%.

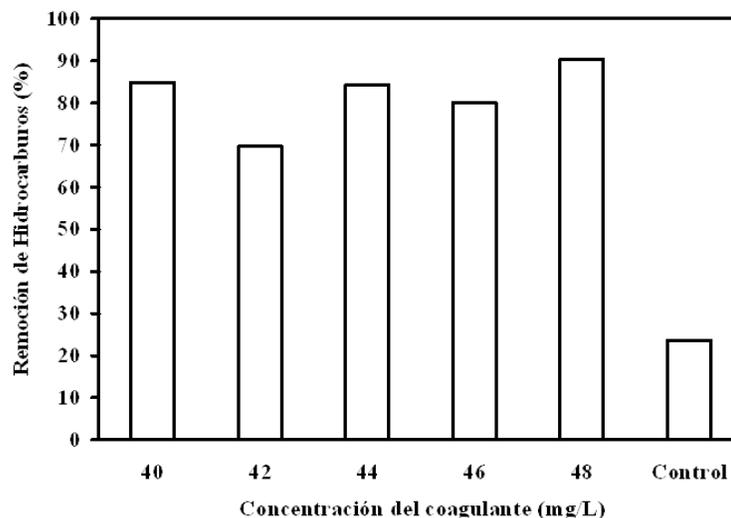
Figura 1. Comportamiento de la remoción de turbidez y color durante la aplicación del quitosano a APPP.



En cuanto al color, la remoción varió entre 79% y 80%, con valores de color residual entre 71 y 79 U Pt-Co y un comportamiento similar a la turbidez (Figura 1). Renault *et. al.* [14] indican que el quitosano es eficiente para la remoción de color desde aguas aceitosas. Por otra parte, los valores de pH no presentaron variación manteniéndose en 7,9 unidades durante el tratamiento con QC, este valor se encuentra en el rango (6-9) establecido en las normativas venezolanas para descargas a cuerpos de agua [8]. También se ha demostrado que la eficiencia del quitosano en la remoción de turbidez es afectada por el pH, disminuyendo a valores de pH entre 7,0 y 7,65 [15].

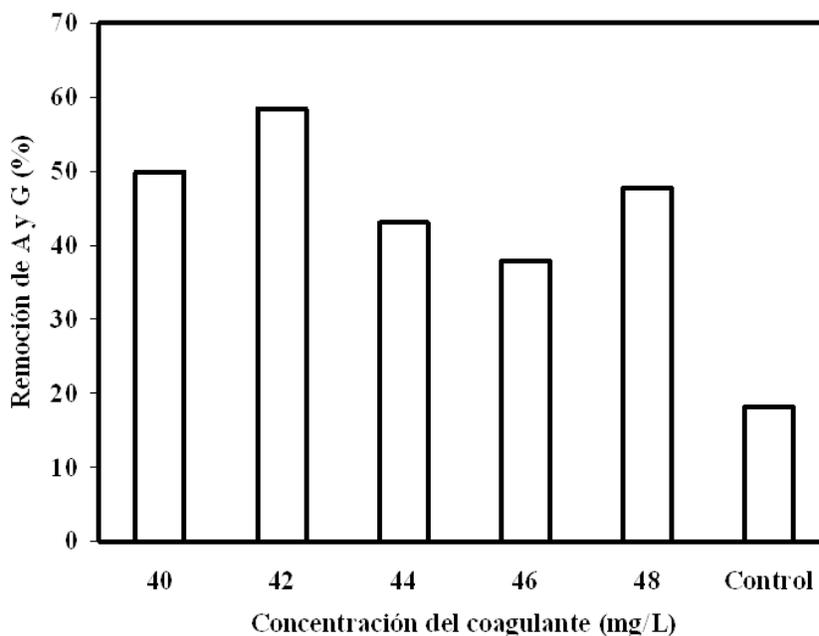
Las concentraciones de hidrocarburos disminuyeron a 3 mg/L cuando se aplicó la concentración de QC de 48 mg/L, con porcentajes de remoción de 90% (Figura 2). Esta concentración fue considerada como óptima en este estudio debido a que los hidrocarburos representan el parámetro más importante a remover en este tipo de agua residual. Después del tratamiento con todas las concentraciones de coagulante se obtuvieron valores menores al establecido en la normativa ambiental venezolana [8]. Esto demuestra la eficiencia del quitosano para remover compuestos aceitosos de las aguas residuales. Similares resultados presentaron Caldera *et. al.* [5] quienes obtuvieron remociones de hidrocarburos de 70% desde APPP para concentraciones de coagulante de 36 mg/L; mientras que Ahmad *et. al.* [16] reportan 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.

Figura 2. Comportamiento de la remoción de hidrocarburos durante la aplicación del quitosano a APPP.



El quitosano no fue muy efectivo para remover DQO de las APPP lográndose remociones hasta 12,5% para la dosis de 48 mg/L de QC y remanente de 298 mg/L, esta baja remoción podría asociarse a los mecanismos de acción del coagulante [2], así como también al efecto de los cloruros presentes en las APPP.

Figura 3. Comportamiento de la remoción de A y G durante la aplicación del quitosano a APPP.



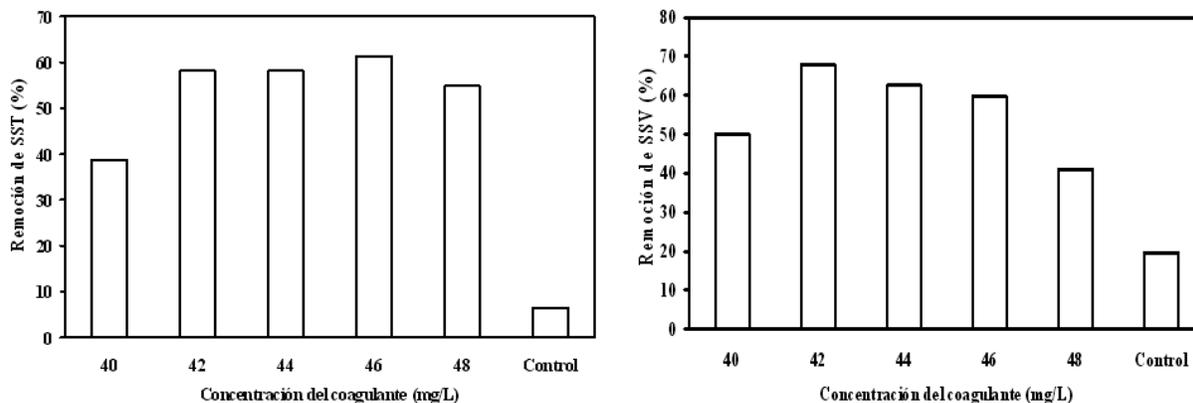
En la Figura 3 se observa el rango de remoción de A y G entre 39 y 59%, encontrándose las mayores remociones para las concentraciones de QC de 42 mg/L con remanentes de A y G de 39 mg/L. Comparando con la normativa para descarga a cuerpos de aguas [8], se puede apreciar que la concentración remanente supera los 20 mg/L, sin embargo el quitosano demuestra que aunque no es un producto que

remueve el 100% de A y G se puede utilizar para disminuir el índice de contaminación presente en las APPP [5]. En la investigación realizada por Pacheco *et. al.* [17] se obtuvieron resultados parecidos a los encontrados en esta investigación en la remoción de grasas, logrando una remoción de 40% después del tratamiento con quitosano para aguas de cola centrifugada de la industria sardinera.

Para SST se lograron remociones muy parecidas entre 55% y 61% para las concentraciones de 42, 44, 46 y 48 mg/L respectivamente (Figura 4), lográndose obtener una concentración remanente entre 16 y 18 mg/L. Cabe destacar que la muestra de esta variable presenta una concentración menor a lo establecido en la legislación Venezolana [8], 80 mg/L. Remociones parecidas a estas obtuvieron Rojas *et. al.* [10], en un sistema de flotación durante el tratamiento de APP, mostrando porcentaje de remoción de 72% de sólidos suspendidos a 40 psi y 40% de recicló. Por su parte, Pacheco *et. al.* [17] obtuvieron resultados menores, logrando una remoción de 25% de SST después del tratamiento con quitosano para aguas de cola centrifugada de la industria sardinera.

En el caso de los SSV, la remoción máxima se obtuvo con la concentración de 42 mg/L de quitosano (Figura 4), obteniéndose un remanente de 12 mg/L de SSV y una remoción del 68%. Para las otras concentraciones del coagulante se puede observar un descenso en la remoción de este parámetro obteniéndose remanentes en el orden de 15 y 22 mg/L, alcanzándose remociones entre 41% y 63%.

Figura 4. Comportamiento de la remoción de SST y SSV durante la aplicación del quitosano a APPP.



Por otra parte, al comparar los parámetros evaluados no se observó correlación significativa entre ellos. Se observó diferencia significativa ($p < 0,05$) entre los tratamientos que recibieron QC con respecto al control para todos los parámetros evaluados. Adicionalmente se observó diferencia significativa para los parámetros A y G, hidrocarburos y DQO con respecto a las concentraciones de QC aplicadas, mientras que la turbidez y el color presentaron el mismo comportamiento para todas las concentraciones de QC ($p > 0,05$).

Conclusiones

El quitosano como coagulante durante el tratamiento de las aguas de producción de petróleo pesado (APPP) con turbidez inicial de 52 NTU removi6 más del 75% de turbidez, color e hidrocarburos para la concentración 6ptima de 48 mg/L, presentándose como una alternativa de tratamiento para las APPP.

Las concentraciones de hidrocarburos disminuyeron a valores menores al establecido en la normativa ambiental venezolana, cuando se aplic6 la concentraci6n de QC de 48 mg/L, con porcentajes de remoci6n de 90%.

Agradecimiento

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

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. Renault F., Sancey B., Bodot P. y Crini G., Chitosan for coagulation/flocculation process- An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, Vol. 45, No. 5, (2009), 1337-1348.
3. Lárez C., Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances de Química*, Vol. 1, No. 2, (2006), 15-21.
4. Niquette P., Monette F., Azzouz A. y Hausler R., Impacts of substituting aluminium-based coagulants in drinking water treatment. Review article. *Water Qual. Res. J. Canada*, Vol. 39, No. 3, (2004), 303-310.
5. Caldera Y., Clavel N., Briceño D., Nava A., Gutiérrez E. y Mármol Z., Quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo. *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas*, Vol. 43, No. 4, (2009), 541-555.
6. Divakaran R. y Pillai S. Flocculation of river silt using chitosan. *Water Research*, Vol. 36, No. 35, (2002), 2412-2418.
7. APHA, AWWA, WCF, Standard methods for the examination of water and wastewater (20 ed.). American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation. 20th Washington, DC, USA, (1998).
8. Gaceta Oficial de la República de Venezuela. No. 5021. Extraordinario. Sección 3. De las descargas a cuerpos de agua. Artículo 10. (1995).
9. 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. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 30, No. 2, (2007), 111-117.
10. Rojas C., Rincón N., Díaz A., Colina G., Behling E., Chacín E. y Fernández N., Evaluación de una unidad de flotación con aire disuelto para el tratamiento de aguas aceitosas. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 31, No. 1, (2008), 50-57.
11. Díaz A., Rincón N., Marín J., Behling E., Chacín E. y Fernández N., Degradación de fenoles durante el tratamiento biológico de aguas de producción petroleras. *Ciencia*, Vol. 13, No. 3, (2005), 281-291.
12. González Y., Rincón N., López F. y Díaz A. Remoción de materia orgánica presente en efluentes petroleros utilizando un reactor por carga secuencial (SBR) a escala laboratorio. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 30, No. Edición Especial, (2008), 82-89.
13. Selmer E., Ratnaweera C. y Pehrson R., A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste. *Water Science Technology*, Vol. 34, No. 11, (1996), 33-40.
14. Renault F., Sancey B., Charles J., Morin N., Bodot P., Winterton P. y Crini G., Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155, No. 3, (2009), 775-783.

15. Rizzo L., Di Gennaro A., Gallo M. y Belgiorno V., Coagulation/chorination of surface water: a comparison between chitosan and metal salts. *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, No. 1, (2008), 79-85.
16. Ahmad A., Sumathi S. y Hameed B., Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil milk effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 118, No. 1-2, (2006), 99-105.
17. Pacheco R., Leyva P., Carvallo G., García L. y Márquez E., Efecto de la concentración de quitosano y pH sobre la remoción de sólidos en agua de cola de la industria sardinera. *Interciencia*, Vol. 34, No. 4, (2009), 274-279.