

Método Rápido Para la Determinación de la Biodegradabilidad Anaerobia de aguas de Producción Petroleras

N. Rincón^{1*}, M. Torrijos², G. Colina¹, A. Díaz¹, E. Behling¹, E. Chacín¹, J. Marín¹ y N. Fernández¹

1 Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526, Maracaibo 4001-A, Estado Zulia, Venezuela, ncrincon@luz.edu.ve . Fax. 00582617598743.

2 Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE), INRA, Narbonne, France.

RESUMEN

Se utilizaron reactores anaerobios por carga para determinar la biodegradabilidad en muestras de aguas de producción petroleras. La metodología usada se basó en la comparación entre el biogás obtenido por un sustrato referencial 100 % biodegradable (glucosa) y la producción originada por dichas aguas evaluadas. Durante el ensayo se utilizaron dos lodos anaeróbios diferentes: un lodo proveniente de una laguna anaerobia que degrada efluentes vinícolas y otro de un reactor UASB usando efluentes cerveceros. Las aguas de producción venezolanas provenían del occidente del país, específicamente de la extracción de petróleo liviano, mediano y aguas mezcladas a la salida de un clarificador ubicado en el Patio de Tanques ULÉ, Tía Juana, Municipio Cabimas, Edo. Zulia y de aguas de producción de petróleo pesado francesas, obtenidas de la empresa petrolera ELF en Pau. El método podría ser una alternativa económicamente interesante para las industrias petroleras permitiendo evaluar rápidamente, la biodegradabilidad anaerobia de las aguas de producción de petróleo.

Palabras Clave: biodegradabilidad anaerobia, aguas de producción, petróleo, reactores por carga.

METHOD TO DETERMINE ANAEROBIC BIODEGRADABILITY OF OIL PRODUCTION WATERS

ABSTRACT

Anaerobic batch reactors were used to determine biodegradability in oil production water samples. The methodology used was based on comparing the biogas obtained through a 100% biodegradable referential substrate (glucose) and production originated from such evaluated waters. During the test, two different anaerobic sludges were used: the first sludge from an anaerobic lagoon which degrades vinicole effluents and the other one from a UASB reactor using brewery effluents. The Venezuelan production waters came from the western side of the country and specifically from light, medium and heavy oil extraction mixed to the end of a clarifier located at the ULÉ tank field, Tía Juana, Municipality Cabimas, Zulia State and from French heavy oil production waters, obtained from ELF company at Pau. By the end of the experiment, it could be observed that the proposed method is due to the results on the tests by batch reactors were similar to the ones obtained by continuous flow UASB reactors. The method could be an economically interesting alternative for the oil industries permitting the fast evaluation of anaerobic biodegradability of oil production waters.

Keywords: anaerobic biodegradability, production waters oil, crude, batch reactors.

INTRODUCCIÓN

Venezuela es un país de larga tradición petrolera siendo este producto su principal medio de vida. La producción de petróleo genera una alta cantidad de desechos que deben ser tratados antes de ser vertidos al medio ambiente. Entre esos desechos encontramos las aguas de producción producto de la deshidratación de la emulsión agua –petróleo al momento de extraer el crudo de los yacimientos. La intensiva explotación petrolera produce un volumen de agua de producción cada vez mayor. La industria petrolera venezolana está en la búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento para la disminución de los contaminantes presentes en sus residuos. Los tratamientos biológicos son una opción viable para la degradación de los compuestos orgánicos presentes en los residuos y particularmente la digestión anaerobia parece adaptarse bien a las obligaciones técnico-económicas de los países en vías de desarrollo (Macarie y col., 1995).

Los reactores destinados a la digestión anaerobia necesitan en general de menores inversiones comparadas con otras tecnologías disponibles (tratamiento químico o tratamiento biológico aerobio) y su mantenimiento resulta generalmente fácil. Además, el

gas metano que se produce en la degradación de los efluentes por vía biológica, puede ser transformado en energía. Este puede ser usado como combustible para motores que mueven una bomba de agua, en alumbrado y para uso doméstico. Adicionalmente, los sistemas anaerobios producen menos lodos que los sistemas aerobios (Lettinga, 1995).

Para seleccionar la digestión anaerobia como tecnología a aplicar para un efluente industrial deben realizarse previamente pruebas de biodegradabilidad anaerobia. Los procedimientos existentes sugieren realizar ensayos en reactores por carga bajo alimentación discontinua en un medio controlado, como por ejemplo, los ensayos en botella desarrollado por Hungate y adaptado a la anaerobiosis (Healy y Young 1979; Shelton y Tiedje, 1984). Otro método es el propuesto por Owen y col., (1979) que mide tanto la biodegradabilidad anaerobia como la toxicidad de la flora microbiana. La producción de metano es generalmente el criterio adoptado. La duración de estos ensayos es del orden de 8 semanas. Debido al alto costo que implica la medición del gas metano utilizando cromatografía de gases, el objetivo de este trabajo es desarrollar un método rápido para determinar la biodegradabilidad anaerobia de las aguas de producción petroleras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Naturaleza y origen de las aguas residuales industriales

Las aguas residuales utilizadas durante la experimentación fueron las aguas de producción de petróleo provenientes de la industria petrolera venezolana (PDVSA) y de la industria petrolera francesa, perteneciente a la sociedad ELF situada en PAU (Francia).

Las aguas de producción venezolanas provenían del occidente del país, específicamente del patio de Tanques ULE (Tía Juana- Edo. Zulia) y se originaron de distintos tipos de crudos:

- APPL: Aguas de producción proveniente de la extracción de petróleo liviano de 31,3°API.
- APPM: Aguas de producción proveniente de la extracción de petróleo mediano de 23,8°API.
- APPP: Aguas de producción proveniente de la extracción de petróleo pesado de

18,7°API.

La toma de las muestras de las diferentes aguas de producción venezolanas se efectuó a la salida de los tanques de decantación existente en el patio de tanques ULE.

Las aguas de producción francesas provenían de la extracción de dos yacimientos de petróleo pesado llamados Vic Bilh (aceite de densidad mayor a 900 Kg/m³) y Lav6 (aceite de densidad 840 Kg/m³), se efectuó un sólo muestreo que provenía de los yacimientos antes mencionados y fueron tomadas a la salida de los mismos.

El muestreo fue aleatorio simple y las aguas de producción se transportaron al laboratorio donde fueron almacenadas en garrafas de 22 litros y refrigeradas a una temperatura de 4 °C.

Los ensayos se realizaron por triplicado y los resultados corresponden al promedio aritmético de dichas pruebas. Los parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO), pH, alcalinidad se midieron en las muestras siguiendo la metodología estándar (APHA, AWWA, WEF, 1998). El volumen de biogás se obtuvo por desplazamiento de agua. El agua fue acidificada con H₂SO₄ a 0,1 N, con el objetivo de reducir la solubilidad del CO₂ en el agua.

La Tabla 1 presenta la medida de la DQO soluble encontrada para cada agua de producción utilizada en los ensayos de biodegradabilidad. Se puede observar que la mayoría de las muestras contienen una concentración de DQO superior a 350 mg/l que exige la normativa venezolana vigente para ser descargadas a los cuerpos de aguas, lo que indica la necesidad de tratamiento para la disminución de la contaminación en ellas presente.

Tabla 1: DQO soluble presente en las distintas aguas de producción utilizadas para los ensayos de biodegradabilidad por carga.

Agua de Producción	DQO soluble (mg/l)
APPL	825
APPM	525
APPP	200
APM	720
APPL y APPP	420
APPM y APM	500
Lav6	500
Vic Bilh	860

APPL : aguas de producción de petróleo liviano

APPM: aguas de producción de petróleo mediano

APPP: aguas de producción de petróleo pesado

APM aguas de producción mezcladas tomadas en el clarificador

Lav6 y Vic Bilh: aguas de producción francesas

Método de biodegradabilidad anaerobia propuesto

Tres ensayos o sistemas se instalaron a lo largo de la experimentación:

Sistema 1: se utilizó para evaluar la biodegradabilidad de aguas de producción venezolanas, APPL, APPM y APPP.

Sistema 2: se aplicó para la medición de la biodegradabilidad de aguas de producción de Venezuela y la mezcla de las aguas producidas en diferentes sitios:

- Mezcla del agua de producción de petróleo liviano, mediano y pesado, tomadas a la salida del clarificador y se denota como APM.
- Mezcla de aguas de producción proveniente de la extracción de petróleo liviano y pesado con 50 % v/v de APPL y 50 % APPP.
- Mezcla de APM y aguas de producción de petróleo mediano APPM, en una proporción de 50 % v/v de cada tipo de agua.

Los reactores para los sistemas 1 y 2 se inocularon con lodo anaerobio proveniente de un reactor UASB que degrada efluentes de una cervecería.

Sistema 3: se utilizaron aguas de producción constituidas por muestras de dos yacimientos con petróleo pesado llamados Vic Bilh y Lav6. El lodo utilizado en este ensayo fue el proveniente de una laguna anaerobia que utiliza para su funcionamiento un efluente vinícola.

Para el sistema 1 y 2 se necesitaron 15 reactores por cargas y para el sistema 3 se utilizaron 12 reactores. Los reactores tenían 500 ml de volumen útil, se inocularon con lodo anaerobio a una concentración en SST de 2,5 g/L conforme a las recomendaciones de Birch y col., (1989). La temperatura se mantuvo a 37°C por medio de un baño de calentamiento garantizando las condiciones mesofílicas e isotérmicas y el pH estuvo cercano a 7. Estos se mantuvieron a mezcla completa usando agitadores magnéticos y planchas de agitación individualmente (Foto 1 y 2).



Fotografía 1. Reactores por carga.



Fotografía 2. Configuración del sistema utilizado.

La respiración endógena se estimó durante el experimento utilizando un reactor denominado testigo, sin adición de fuente de carbono y los mismos se instalaron por triplicado

Tres reactores se alimentaron con un sustrato sintético (0,4 g de glucosa), con el objetivo de verificar la biomasa activa y determinar la actividad metanogénica (ml biogás/gDQO) usando este compuesto de referencia, cuya biodegradabilidad es de 100%.

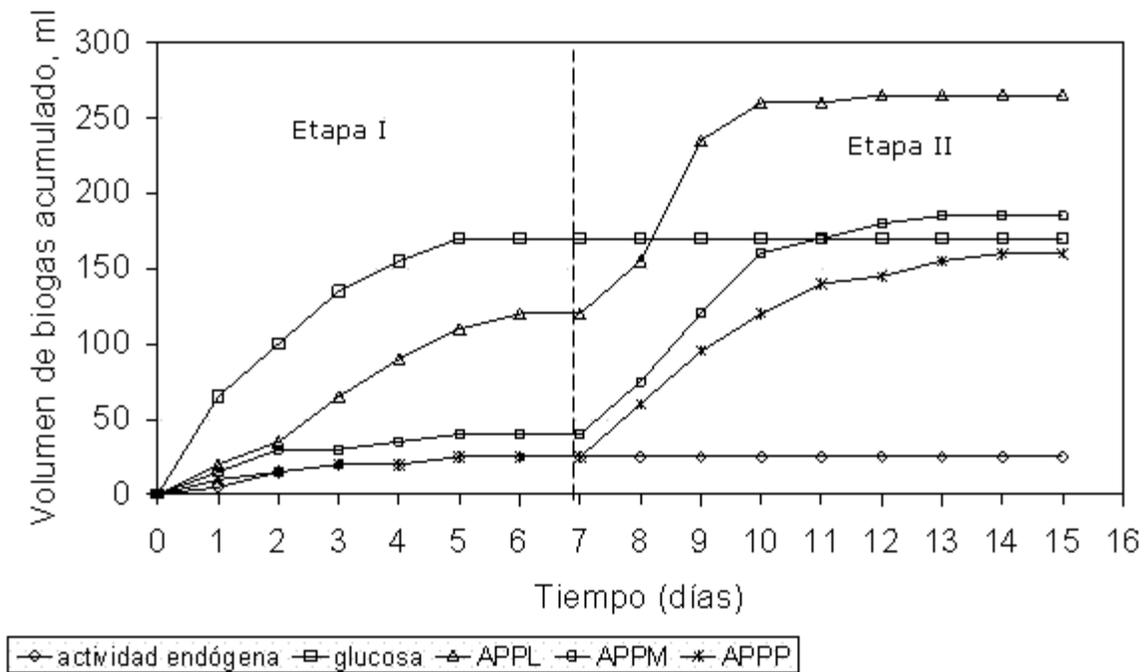
Los otros reactores por carga se alimentaron con las diferentes aguas de producción como única fuente de carbono y energía.

Para cada sistema, el volumen de biogás producido se midió diariamente hasta que la producción se mantuvo estable, esto constituyó la etapa I del experimento cuya duración fue aproximadamente 7 días. Al final del ensayo, se adicionó glucosa en cada reactor que estuvo en contacto con las distintas aguas de producción para verificar la actividad de los lodos (etapa II). Para la interpretación de los resultados, el volumen de biogás obtenido en el reactor testigo se sustrajo de los volúmenes obtenidos por cada ensayo a fin de calcular la actividad metanogénica (ml biogás producido/gDQO). El montaje del experimento puede verse en las Fotos 1 y 2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistema 1

La Figura 1 presenta un ejemplo de la evolución de la producción de biogás con respecto al tiempo en reactores por carga utilizando aguas de producción petroleras y la Tabla 2 presenta la síntesis de los resultados.



APPL : aguas de producción de petróleo liviano
 APPM: aguas de producción de petróleo mediano
 APPP: aguas de producción de petróleo pesado

Figura 1. Evolución del volumen de biogás producido en función del tiempo. Ensayo de biodegradabilidad en reactores batch con aguas de producción venezolanas. Sistema 1.

Tabla 2: Medida de la actividad metanogénica en reactores por carga con aguas de producción venezolanas Sistema 1

		Glucosa	APPL	APPM	APPP
	g de DQO aportado	0,40	0,33	0,21	0,08
Etapa I	ml de biogás producido	145,00	95,00	15,00	0
	ml biogás/gDQO	363,00	289,00	71,00	0
	Estimación de la biodegradabilidad en (%)	100	80	20	0
	g de glucosa	-	0,40	0,40	0,40
Etapa II	ml biogás	-	145,00	145,00	135,00
	ml biogás/gDQO	-	363,00	363,00	338,00

APPL : aguas de producción de petróleo liviano
 APPM: aguas de producción de petróleo mediano
 APPP: aguas de producción de petróleo pesado

Los resultados obtenidos en este ensayo, muestran que el agua de producción proveniente de la extracción de petróleo liviano tuvo una biodegradabilidad elevada. En efecto, el valor obtenido en la producción de biogás (289 ml biogás/gDQO), está cercano al encontrado con la glucosa como única fuente de carbono (363 ml biogás/gDQO).

Conociendo que la degradación de un gramo de DQO bajo la forma de glucosa, compuesto 100% biodegradable, conduce a la formación de 363 ml de biogás/g DQO en las condiciones de este ensayo, es posible estimar la biodegradabilidad del agua de producción, a partir del volumen de biogás producido y de su comparación con el compuesto de referencia. Así, la biodegradabilidad del APPL se estimó en 80%.

Por otro lado, se observó que la biodegradabilidad de las aguas de petróleo mediano APPM y APPP fue baja. En efecto, la producción de biogás fue sólo de 71 ml de biogás/gDQO para el APPM y 0 ml de biogás/gDQO para el APPP, lo que corresponde a una degradación de 20 y 0% respectivamente.

Estos resultados son comparables a los obtenidos por Rincón y col. (2003) en un reactor UASB a flujo continuo, usando aguas de producción obtenidas del Patio de Tanques ULÉ. Los reactores funcionaron en condiciones mesofílicas con TRH de 24 horas. Estos investigadores reportan porcentajes de remoción de DQO para APPL del 75%, 40% para APPM y cerca del 20 % para APPP.

Este comportamiento puede ser causado por una baja degradación biológica de los compuestos orgánicos presentes en las aguas de producción provenientes de la extracción de petróleo mediano y pesado, o bien a un efecto tóxico de estas aguas sobre los microorganismos anaerobios. Estas suposiciones se probaron con la adición de 0,4 g de glucosa en cada uno de los reactores por carga, el séptimo día, luego de la estabilización de la producción de biogás. El volumen de biogás producido/gDQO en el curso de esta segunda etapa, demostró que los lodos estuvieron activos en los tres casos y fueron capaces de degradar la glucosa de una manera satisfactoria. En efecto, el volumen de biogás producido fue de 363 ml de biogás/gDQO para el APPL, también para el APPM, mientras que para el APPP fue de 338 ml biogás/gDQO, hecho que pone en evidencia la no inactivación de los lodos anaerobios.

Este ensayo permite determinar la biodegradabilidad de las aguas de producción de una manera rápida, económica y práctica, pero no es posible estudiar con él, los fenómenos de aclimatación. El método permite estimar una biodegradabilidad "instantánea". El ensayo podría utilizarse como una manera de seleccionar de las aguas que pueden ser degradadas anaerobicamente y gracias a su simplicidad permite probar un número importante de aguas residuales.

El resultado de este tipo de ensayo dependerá de los lodos utilizados. Se recomienda utilizar lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales petroleras.

En los reactores con glucosa, el volumen de biogás producido por gramo de DQO eliminada fue inferior al volumen teórico esperado (0,6 l de biogás/g de DQO), es por ello indispensable realizar sistemáticamente un testigo con glucosa, que permita estimar el volumen de biogás que se producirá en las condiciones operacionales utilizadas, estimándose este volumen el correspondiente al 100% de biodegradabilidad, sin que sea necesario medir la composición del biogás. La comparación de la relación volumen de biogás obtenido en las distintas aguas de producción, relacionada de la obtenida con la glucosa, permite estimar el porcentaje de biodegradabilidad de las muestras. Para tener

una precisión suficiente, es importante que la DCO de la glucosa sea cercana a la DCO del agua a estudiar, particularmente para las aguas poco cargadas de materia orgánica.

Sistema 2

La Tabla 3 presenta la síntesis de los resultados obtenidos. Los resultados encontrados en reactores por carga muestran que las aguas de producción (APM), las cuales provienen de una mezcla de aguas de tres tipos de crudos, tienen una biodegradabilidad baja. En efecto, la producción de biogás (97 ml biogás/gDQO) es mucho más baja que la producción obtenida con glucosa (363 ml biogás/gDQO), la biodegradabilidad de esta agua de producción pudo ser estimada en 30 % aproximadamente. En las condiciones que se tomó la muestra de la salida del clarificador, fue imposible conocer la proporción que cada tipo de crudo aporta a la mezcla.

Tabla 3: Medida de la actividad metanogénica en reactores por carga con aguas de producción venezolanas. Sistema 2

		Glucosa	APM	APPL y APPP 50% v/v	APPM y APM 50% v/v
	g de DCO aportado	0,40	0,36	0,21	0,25
Etapa I	ml de biogás producido	145,00	35,00	55,00	10,00
	ml biogás/gDQO	363,00	97,00	262,00	40,00
Estimación de la biodegradabi lidad en (%)		100	27	72	11
	g de glucosa	-	0,40	0,40	0,40
Etapa II	ml biogás	-	125,00	130,00	60,00
	ml biogás/gDQO	-	312,50	325,00	150,00

APPL: aguas de producción de petróleo liviano

APPM: aguas de producción de petróleo mediano

APPP: aguas de producción de petróleo pesado

APM: aguas de producción mezcladas tomadas en el clarificador.

Este bajo rendimiento se puede imputar al bajo grado de biodegradabilidad de los compuestos orgánicos presentes en las aguas de producción proveniente de la mezcla y principalmente a la parte correspondiente a la extracción de petróleo mediano y pesado que compone la mezcla. Esta baja biodegradabilidad se presentó también en el ensayo anterior (sistema 1).

La biodegradabilidad de las aguas de producción proveniente de la mezcla a 50 % v/v de APPL y APPP fue alta. Al respecto, la producción de biogás fue de 262 ml biogás/gDQO lo que corresponde a una biodegradabilidad de 72 %. El APPL tiene una DQO mucho más alta que la del APPP y como la mezcla se efectuó a 50 % v/v, es claro que en la mezcla, la fracción de materia orgánica aportada por el APPL, es mas importante que la que corresponde al APPP. La biodegradabilidad elevada (72%) se debe a la presencia mayoritariamente de materia orgánica del APPL. Este resultado es un poco menor al obtenido con el APPL.

El resultado obtenido en el reactor por carga muestra que la mezcla de APPM y APM tiene un muy bajo grado de degradación. Al respecto, la producción de biogás (10 ml biogás/g DQO), es insignificante en relación a la producción de biogás presente con la glucosa sola (363 ml biogás/gDQO). Este comportamiento es posiblemente debido a los componentes orgánicos presentes en el APPM y APPP que forman una parte importante de esta mezcla.

En la Etapa II del experimento con la adición de la glucosa a los reactores se obtuvo una actividad más baja que para los otros ensayos lo que sugiere que la mezcla de APPM y APM tuvo un efecto inhibitor de los lodos anaerobios.

Sistema 3

El ensayo se utilizó igualmente para estimar la biodegradabilidad de las aguas de producción proveniente de Francia. Las muestras se tomaron en la empresa petrolera ELF en Pau. Las aguas de producción provenían del sitio denominado Lagrave (Lav6) y de Vic Bilh.

Los reactores se inocularon a una concentración de 2,5 g/l de SST de lodos provenientes de una laguna anaerobia de efluentes vinícolas. La Tabla 4 presenta el resumen de los resultados.

Tabla 4: Medida de la actividad metanogénica en reactores por carga con aguas de producción francesas. Sistema 3.

		Glucosa	Lav6	Vic Bilh
	g de DQO aportada	0,40	0,25	0,43
Etapa I	ml de biogás producido	165	20	0
	ml biogás/gDQO	412,5	80	0
Estimación de la biodegradabilidad en (%)		100	19	0
	g de glucosa	-	0,4	0,4
Etapa II	ml biogás	-	45	20
	ml biogás/gDQO	-	112,5	50

Lav6 y Vic Bilh: aguas de producción francesas

Los resultados obtenidos en reactores por carga muestran que las aguas de producción provenientes de la extracción de petróleo pesado, tanto de Lagrave como de Vic Bilh, tienen una muy baja biodegradabilidad. Al respecto, la producción de biogás (80 y 0 ml biogás/gDQO respectivamente), está lejos de la producción de biogás obtenido en presencia de la glucosa (412,5 ml biogás/gDQO) y corresponde a una biodegradabilidad de 19 y 0 % respectivamente.

Una vez lograda la estabilización del biogás, se procedió a verificar la actividad de los lodos adicionando 0,4 g de glucosa en cada uno de los reactores por carga (etapa II). La cantidad de biogás/gDQO formado en el curso de la etapa II fue baja, lo cual sugiere que los lodos anaerobios fueron en parte inactivados y no fueron capaces de degradar la glucosa. El volumen de biogás producido fue sólo de 112,5 ml biogás/gDQO para Lav6 y de 50 ml biogás/gDQO para Vic Bilh.

Las dos aguas de producción francesas que se ensayaron no fueron degradadas y presentan un efecto tóxico, debido a la respuesta observada de los lodos anaerobios.

CONCLUSIONES

Aplicando el método rápido de determinación de biodegradabilidad anaerobia de los efluentes ensayados, se encontró una alta biodegradación de las aguas de producción de petróleo liviano (APPL) y baja para mediano (APPM), pesado (APPP) y las tomadas en el clarificador (APM) existente en el patio de Tanques ULÉ. También demostró ser baja para las aguas de producción francesas.

El ensayo por carga permitió evaluar la biodegradabilidad instantánea y por su simplicidad, podría constituir una herramienta de trabajo interesante, para clasificar rápidamente las aguas de producción de diferentes sitios en función de su grado de degradación sin necesidad de utilizar equipos de cromatografía de gases para la medición del metano.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue posible gracias al Fondo Nacional de la Ciencia y la Tecnología (FONACIT).

* Autor para la correspondencia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF. (1998). Standard Methods for the examination of water and wastewater 20th ed. Am. Public. HLTH Assoc. Washington, D.C.
2. Birch R, Biver C., Campagna R., Gledhill, Steber J., Reust H. and Bontinck W. (1989). Screening of chemicals for anaerobic biodegradability. *Chemosphere*, 19(10/11):1527-1550.
3. Healy J and Young L. (1979). Anaerobic biodegradation of eleven aromatic compounds to methane. *Applied and Environmental Microbiology*, 38: 84-89.
4. Lettinga G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antoine Van Leeuwenhoek* 67: 3-28.
5. Macarie H., Loyola A. Guyot J. and Monroy O. (1995). Anaerobic treatment of

petrochemical wastes: the case of terephthalic acid wastewater. Proc. 2nd Int. Minisymposium of removal of contaminant from water and soil, november 17: 35-51.

6. Rincón N., Chacín E.,Marín J.,Torrijos M., Moletta R. and Fernández N. (2003). Anaerobic biodegradability of water separated from extracted crude oil. *Environmental Technology*, 24: 963-970.

7. Owen W., Stuckey D., Healy J., Young L. and Mc Carty P. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Reserch*.13: 485-492.

8. Shelton D. and Tiedje J. (1984). General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Applied Enviromental Microbiology* 47 (4): 850-857.