

**COMPORTAMIENTO DE METALES PRESENTES EN
AGUAS DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO DURANTE EL
TRATAMIENTO ANAEROBIO TERMOFÍLICO**

EDIXON GUTIÉRREZ¹, FRANCISCO PÉREZ¹, EDITH BLANCO¹,
NINOSKA PAZ¹ Y YAXCELYS CALDERA^{2*}

¹*Centro de Investigación del Agua (CIA), Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia, Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela*

²*Laboratorio de Investigaciones Ambientales del
Núcleo Costa Oriental del Lago (LIANCOL),
Universidad del Zulia, Cabimas, Estado Zulia, Venezuela
Autor de Correspondencia: yaxcelys@hotmail.com

Resumen. Se evaluó el comportamiento de los metales Na, K, Cr, Fe, Pb y Zn presentes en aguas de producción de petróleo (APP) durante el tratamiento anaerobio termofílico (55 °C ± 1°C) en reactores por carga de 500 mL, a tiempo de permanencia (TP) de 48 h y 24 h. Las muestras de APP se obtuvieron de las aguas asociadas a la extracción de crudo mediano (APPM) y crudo pesado (APPP) provenientes del Patio de Tanque de Ulé, Costa Oriental del Lago de Maracaibo. Los parámetros analizados fueron: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) y Totales (SST), alcalinidad, pH, volumen de biogás y concentración de metales. Las APPM y APPP varían en cuanto a las concentraciones de Na. Los metales K, Cr, Fe, Pb y Zn no presentaron diferencias significativas en su comportamiento para los diferentes TP. Los metales en las APPM siguieron el orden Na > K > Fe > Cr > Pb > Zn, mientras que la secuencia fue diferente para las APPP con respecto a las concentraciones de sodio, K > Na > Fe > Cr > Pb > Zn. Se obtuvieron remociones promedio de los metales entre 20% y 85% durante el tratamiento. El lodo anaerobio tuvo tendencia a acumular dichos metales. *Recibido: 30 septiembre 2008, aceptado: 08 marzo 2009.*

Palabras clave. Metales, tratamiento anaerobio, termofílico, aguas de producción de petróleo, crudo mediano, crudo pesado.

BEHAVIOR OF METALS IN WATER FROM CRUDE OIL
PRODUCTION DURING THERMOPHILIC ANAEROBIC TREATMENT

Abstract. We evaluated the behavior of metals (Na, K, Cr, Fe, Pb and Zn) present in waters from crude oil production (WCP) during thermophilic

anaerobic treatment ($55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), in 500 mL batch reactors with 48 and 24 hour retention times (TR). The WCP samples were collected from waters associated with extraction of medium crude (WMC) and heavy crude (WHC) at the Patio de Tanque de Ulé field, on the eastern coast of Lake Maracaibo. Parameters analyzed were: chemical oxygen demand (COD), volatile suspended solids (VSS) and total (TSS), alkalinity, pH, biogas volume and metal concentrations. Results show that WMC and WHC vary in Na concentrations. The metals K, Cr, Fe, Pb and Zn did not show significant behavioral differences for different TR. Metals in WMC followed the order $\text{Na} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn}$, while the sequence was different for WHC regarding concentrations of sodium ($\text{K} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn}$). Mean metal removal was between 20% and 85% during treatment. The anaerobic sludge had a tendency to accumulate these metals. *Received: 30 September 2008, accepted: 08 March 2009.*

Key words. Metals, anaerobic treatment, thermophilic, water from crude oil production, medium crude, heavy crude.

INTRODUCCIÓN

Los metales han estado presentes en la Tierra desde sus comienzos y se encuentran entre los materiales más útiles que se conocen. Sin embargo, las actividades humanas han alterado en gran medida su ciclo natural en el ambiente y en muchos casos las contribuciones de los metales desde fuentes antropogénicas superan las provenientes de fuentes naturales (Albert 2006). Una vez en movimiento en el ambiente, estos elementos pueden llegar al agua para potabilizar, alimentos y el aire, produciendo efectos tóxicos en los seres humanos. Asimismo, algunos metales juegan un papel relevante en diversos procesos bioquímicos, tales como el cobalto, cromo, cobre, hierro, magnesio o zinc, por lo que se consideran esenciales para el hombre. Sin embargo, elementos como el cadmio, arsénico, plomo o mercurio, entre otros, se han asociado a efectos tóxicos en el hombre (Mencías y Mayero 2000). Adicionalmente, los metales pueden llegar a las aguas superficiales desde las descargas de aguas residuales que contienen cantidades de metales causando acumulaciones en el sedimento y especies marinas (Stumm y Morgan 1996).

Algunos metales no son removidos de las aguas en plantas de tratamiento y son descargados al ambiente junto con estas en más de un 60%–80% (Ozaki *et al.* 2006). Otros metales, como el plomo, se concentran en los lodos residuales y se descargan desde las plantas de tratamiento, mientras que otro grupo, entre ellos el Zn, permanecen tanto en los lodos como en el agua tratada (Ozaki *et al.* 2006).

Por otra parte, algunos metales son tóxicos para los microorganismos que llevan a cabo el tratamiento biológico de las aguas residuales (Chipasa 2003). Las altas concentraciones de metales pesados, tales como Na, Ca, Cu, Mg, Cr (VI y III), Zn, Pb, Cd y Ni, inactivan los microorganismos anaerobios susceptibles, llevando a la reducción en la producción de biogás y un aumento en la producción de ácidos grasos volátiles (AGV). Sin embargo, la toxicidad de los metales depende de la clase de metal, forma química que asume en el digestor, de los niveles de pH, la concentración del metal, la capacidad de adaptación de las bacterias metanogénicas, del tiempo de retención hidráulico (TRH) y de la zona del lodo (Fernández *et al.* 2002, Leighton y Foster 1997a, Lin y Chen 1999, Chacín y Foster 1994, Riffat y Krongthamchat 2007).

Una variedad de aguas residuales contienen metales, entre estas se encuentran las aguas de producción petróleo (APP) originadas durante la exploración y producción del petróleo. Las APP contienen una serie de compuestos que varían dependiendo de localización geográfica de los yacimientos, los métodos de extracción, los tratamientos químico y del contacto entre el crudo y la formación. Entre las características fisicoquímicas de las APP se destacan la salinidad, porcentaje de sólidos, temperatura, constituyentes orgánicos e inorgánicos incluyendo minerales, pH, oxígeno disuelto, conductividad, emulsiones o dispersiones de crudo, hidrocarburos y trazas de metales como Na, Ca, Mg, Fe, Sr, Cr, As y Hg, entre otros, representado un problema cuando se intenta reinyectarlas, debido a que pueden causar taponamiento de los poros del yacimiento y ocasionar daños a la formación (García *et al.* 2004, Faria 1999, Ma y Wang 2006, Sengupta *et al.* 2002). Además, dada su complejidad se requieren tratamientos adicionales antes de su descarga a los cuerpos de agua.

Se han realizado varias investigaciones para evaluar y demostrar que los procesos anaerobios mesofílicos y termofílicos son una alternativa viable para las APP (Rincón *et al.* 2006, Gutiérrez *et al.* 2007). Sin embargo, poca información revela las concentraciones de los metales en las APP y los efectos de estos sobre el proceso anaerobio. Por lo antes expuesto, esta investigación tiene como objetivo evaluar el comportamiento de los metales Na, K, Cr, Fe, Pb y Zn presentes en aguas de producción de petróleo durante el tratamiento anaerobio termofílico en reactores por carga a tiempo de permanencia (TP) de 48 y 24 horas.

MATERIALES Y MÉTODOS

AGUA RESIDUAL

Las aguas de producción se obtuvieron del Patio de Tanques de Ulé, ubicada en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela. Las aguas provienen de las segregaciones Urdaneta Pesado (UP), Tía Juana Mediano (TJM) y las deshidrataciones en los Patios de Punta Gorda (Rosa Mediano y RM), Shell Ulé, F-6/H-7 y Terminal Lacustre La Salina (TLLS). Estas aguas se obtuvieron de la separación del agua asociada a la extracción de crudo mediano (22°API-29,9°API) APPM y crudo pesado (10°API-21,9°API) APPP, clasificación según el Instituto Americano del Petróleo (API).

Las muestras de agua de los diferentes cortes (mediano y pesado) se recolectaron por un muestreo simple cada 15 días, se almacenaron en recipientes plásticos de 20 L, se trasladaron al laboratorio y se refrigeraron a 4 °C para su conservación.

EQUIPO EXPERIMENTAL

Se colocaron tres reactores de 500 mL cada uno, siendo el 20% del volumen útil lodo granular mesofílico procedente de una industria cervecera, y el 80% el agua a tratar. Los reactores se cargaron con solución de D+glucosa a una concentración equivalente en DQO de 1.500 mg/L y solución de nutrientes (Chacín 1993), por un tiempo de permanencia (TP) de 24 h. Los reactores estuvieron sumergidos en un baño térmico (Digisystem Lab. DSB-1000D) que permitió controlar la temperatura.

Para alcanzar la condición termofílica (55 °C ± 1 °C) se procedió a aumentar la temperatura desde la condición mesofílica (37 °C ± 1 °C) a la razón de 1 °C/día. El biogás producido se recolectó por desplazamiento de agua. Después de alcanzar las condiciones termofílicas el sistema se evaluó por 10 días con glucosa como sustrato. Posteriormente, a dos reactores se agregó APPM (RCM) y APPP (RCP), respectivamente. El tercer reactor trabajó con glucosa (D + glucosa) como sustrato (RG) a una concentración equivalente a 1.500 mg DQO/L bajo las mismas condiciones, el cual se utilizó como control (Figura 1). Mediante la adición de bicarbonato de sodio se mantuvo la alcalinidad en 1.500 mg CaCO₃/L durante esta etapa.

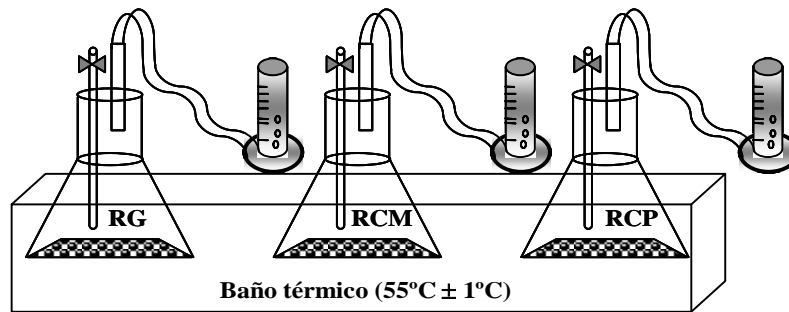


Figura 1. Reactores anaeróbicos por carga colocados en el laboratorio durante el tratamiento termofílico de las aguas de producción. RG: reactor con glucosa, RCM: reactor corte mediano y RCP: reactor corte pesado.

CONTROL Y ANÁLISIS DEL SISTEMA

Los reactores anaeróbicos por carga se evaluaron a un TP de 48 h por 8 semanas, posteriormente se disminuyó el TP a 24 h y se evaluaron por 7 semanas. Para el control del sistema se midió la DQO, alcalinidad, pH, hidrocarburos, SST y SSV (APHA, AWWA, WEF, 1998).

Las APPM y APPP que se agregaron a los reactores (RCM y RCP) presentaron las siguientes características: 1.876,9 mg DQO/L y 1.029,0 mg DQO/L; 195,2 mg/L y 35,0 mg/L de hidrocarburos; 7,4 y 0,013 mg/L de fósforo; 14,1 y 8,26 mg/L de nitrógeno, y 8,1 y 7,08 de pH, respectivamente.

Para la determinación del contenido de metales Na, K, Cr, Fe, Pb y Zn en las APP antes y después del tratamiento se recolectaron muestras una vez a la semana y se practicó el procedimiento siguiente: a un mililitro de muestra se agregó 2 mL de HNO_3 , 1 mL de HCl y 5 mL de agua destilada. Luego las muestras se digestaron en sistemas cerrados de alta presión tipo bombas Parr y se colocaron en una estufa a temperatura de 110°C por 4 h. Posteriormente se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 12 h, se filtró el digerido por gravedad y se llevó a un volumen de 25 mL con agua destilada. Las soluciones se guardaron en recipientes plásticos hasta el momento de su análisis espectrométrico. El extracto se utilizó para realizar las lecturas empleando un espectrofotómetro de absorción atómica con llama, Perkin Elmer 3030B. En el caso de muestra de lodo se tomó 1 g de lodo liofilizado y se siguió el mismo procedimiento. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos obtenidos se procesaron empleando el programa estadístico SPSS. Se compararon las concentraciones de los metales Na, K, Cr, Fe, Pb y Zn con respecto a cada tratamiento aplicando análisis de varianza (ANOVA) y prueba a posteriori de Tukey.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos obtenidos luego de la estabilización de los reactores anaerobios a $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ se presentan en la Tabla 1. La remoción promedio de DQO de las APPM fue de 68,2% frente a 55,9% para el caso de las APPP, a tiempo de permanencia (TP) de 48 h. Por otra parte, cuando se disminuyó el TP en los reactores a 24 h, se produjo un ligero incremento en la remoción de DQO para las APPM a 69,2%; mientras que la variación del TP no favoreció la remoción para las APPP, obteniéndose una disminución a 50,4%. Estos resultados indican que las APPM son más biodegradables que las APPP, bajo condiciones termofílicas, diferencia que podría estar relacionada con la composición del crudo asociado a las APP y a las reacciones que sufren los hidrocarburos durante la descomposición de las mismas (Gutiérrez *et al.* 2007).

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de las aguas de producción de petróleo asociados a la extracción de crudo mediano y pesado durante el tratamiento anaerobio.

Parámetros	APPM		APPP	
	48	24	48	24
Tiempo de Permanencia (h)				
pH	8,19	8,15	7,51	7,45
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2.184,6	2.682,1	580,4	642,9
Remoción de DQO (%)	68,2	69,2	55,9	50,4
SST (mg/L)	260,9	216,3	216,1	264,7
SSV (mg/L)	55,7	56,8	52,7	60,5
Producción biogás (mL/d)	22,5	24,0	24,0	23,9
Hidrocarburos (mg/L)	0,11	0,10	0,08	0,11

APPM: aguas asociadas a la extracción de crudo mediano. APPP: aguas asociadas a la extracción de crudo pesado.

Una consecuencia de esta diferencia en la remoción de DQO podría deberse a las condiciones de acidez-basicidad en las APP durante el tratamiento, puesto que aun cuando el pH para las APPM y APPP estuvo dentro de valores operacionales (Hernández 1992), la alcalinidad estuvo relativamente baja para las APPP (642,9–580,4 mg CaCO₃/L) y en el rango óptimo para las APPM (2682,1–2184,6 mg CaCO₃/L).

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones promedio de los metales presentes en las APP provenientes del Patio de Tanques Ulé, antes del tratamiento anaerobio. Las APPM presentaron mayores concentraciones de Na y Cr que las APPP; mientras que las concentraciones de los metales K, Fe y Pb fueron menores en las APPM. Por su parte el Zn presentó la misma concentración en los dos tipos de APP. La distribución de los metales en las APP antes del tratamiento siguió el orden Na>K>Fe>Cr>Pb>Zn. Además, se observa que las concentraciones de los metales Cr, Zn, Fe y Pb en las APP son superiores a los reportados en las normativas venezolanas para descarga de aguas a cuerpos receptores (Gaceta Oficial 1995). Por esta razón es importante evaluar el comportamiento y destino de los metales presentes en las APP.

Tabla 2. Metales presentes en las aguas de producción de petróleo a la entrada de los reactores anaerobios.

Metales	APPM (mg/L)	APPP (mg/L)	Aguas Residuales Normativa* (mg/L)
Na	140,10	89,94	NR
K	72,03	80,16	NR
Fe	45,25	48,50	10,0
Cr	5,16	4,75	2,0
Pb	3,56	4,35	0,5
Zn	2,50	2,50	5,0

*Gaceta Oficial (1995). NR: no reportado. APPM: aguas asociadas a la extracción de crudo mediano. APPP: aguas asociadas a la extracción de crudo pesado.

Por otra parte, en la Figura 2 se muestra el comportamiento de las concentraciones de los metales Na, K, Cr, Fe, Pb y Zn presentes en las APP durante el tratamiento anaerobio termofílico a TP de 48 h y 24 h. Aun cuando se observan variaciones en los valores durante las 15 semanas de evaluación, el análisis estadístico demostró que sólo hubo diferencias significativas ($P <$

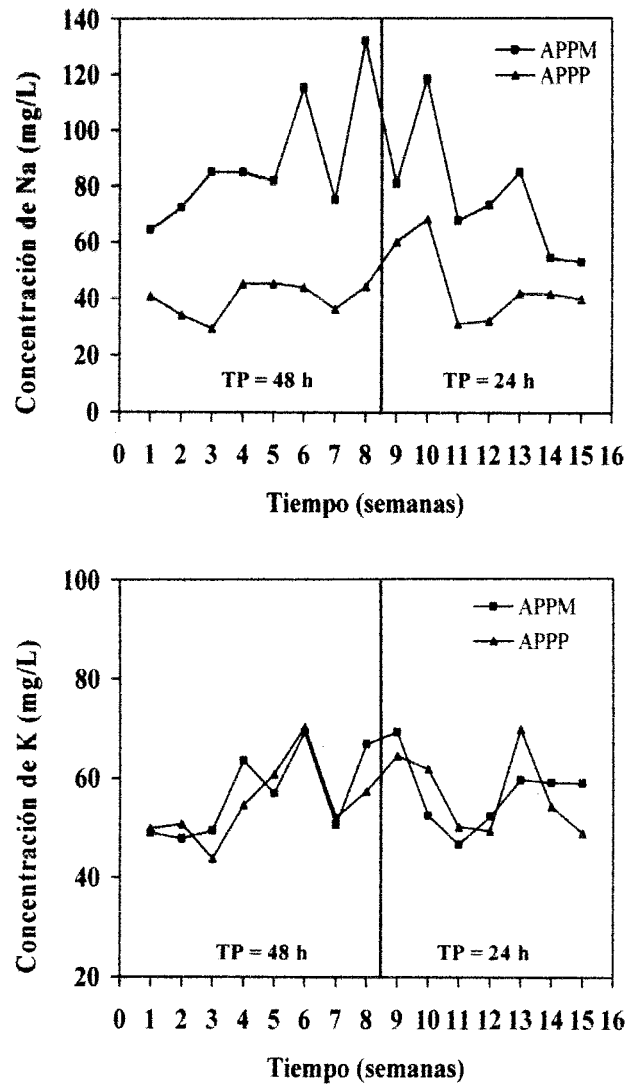


Figura 2a. Concentración de los metales en las aguas de producción de petróleo durante el tratamiento anaerobio a tiempos de permanencia (TP) de 24 h y 48 h: Na y K.

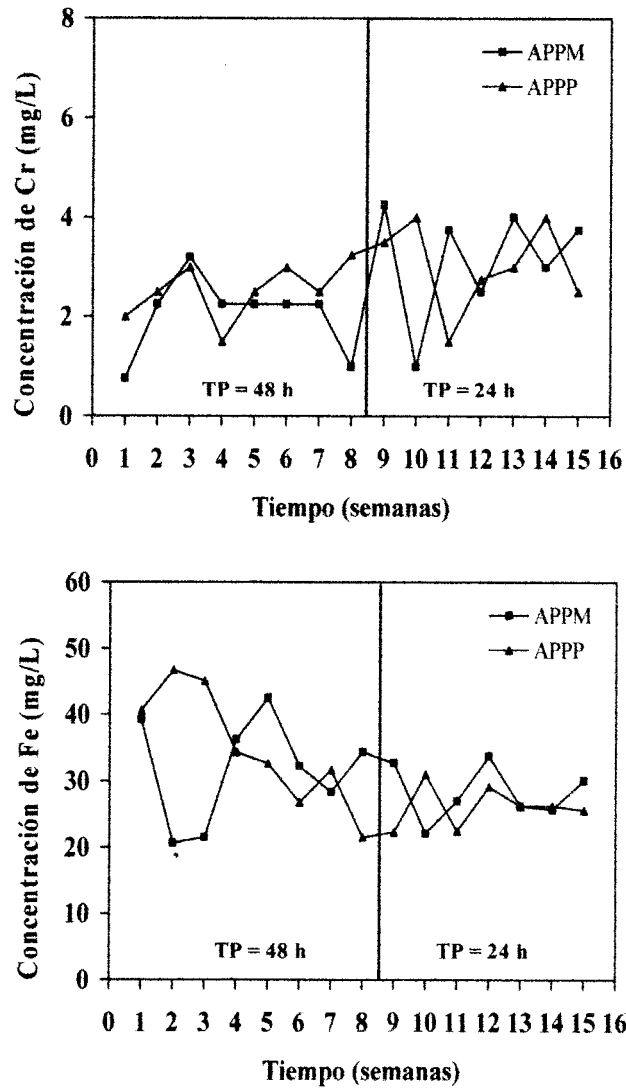


Figura 2b. Concentración de los metales en las aguas de producción de petróleo durante el tratamiento anaerobio a tiempos de permanencia (TP) de 24 h y 48 h: Cr y Fe.

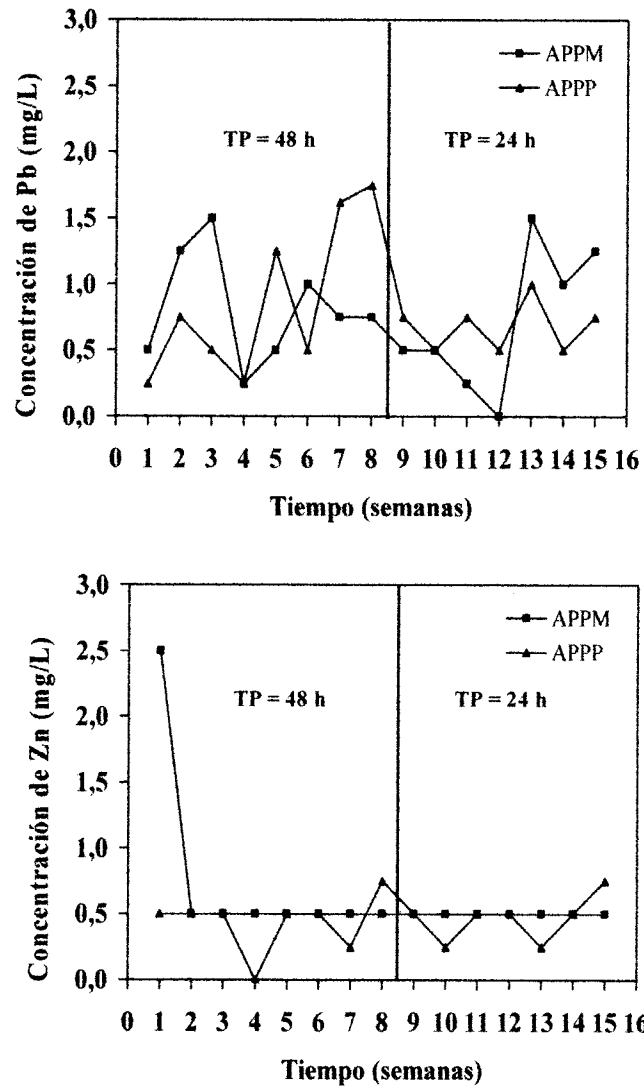


Figura 2c. Concentración de los metales en las aguas de producción de petróleo durante el tratamiento anaerobio a tiempos de permanencia (TP) de 24 h y 48 h: Pb y Zn.

0,05) para el sodio, este metal presentó concentraciones mayores para las APPM a 48 h y 24 h. El resto de los metales evaluados (K, Cr, Fe, Pb y Zn) no presentaron diferencias significativas ($P > 0,05$) en su comportamiento para los diferentes TP, indicando estos resultados que la variación de los TP y la

composición de las APP sólo afectó el comportamiento del sodio durante el tratamiento anaerobio termofílico de las APP.

Al comparar los valores de las medias de las concentraciones (Tabla 3) se observa que la distribución de los metales en las APPM se mantuvo en el mismo orden presentado antes del tratamiento (Na>K>Fe>Cr>Pb>Zn); mientras que el orden fue diferente para las APPP con respecto a las concentraciones de Na y K, el metal Na (40,02 mg/L) presentó menor concentración promedio que el potasio (54,91 mg/L), el resto de los metales siguieron el mismo orden K>Na>Fe>Cr>Pb>Zn. Estos resultados indican que las concentraciones de sodio varían en las APP durante su tratamiento anaerobio, en cuanto a la gravedad API del crudo asociado a estas aguas (APPM>APPP) y en cuanto a la concentración de otros metales (potasio). La movilidad del sodio podría estar asociada a la acidez durante el tratamiento de las APP.

Tabla 3. Concentración de metales en aguas de producción de petróleo para los tiempos de permanencia de 24 h y 48 h.

Metales (mg/L)	48 h		28 h	
	APPM	APPP	APPM	APPP
Na	88,97 ^a	40,02 ^b	76,30 ^a	45,17 ^b
K	56,63 ^c	54,91 ^c	56,91 ^c	56,95 ^c
Fe	31,89 ^d	34,94 ^d	28,24 ^d	26,15 ^d
Cr	2,03 ^e	2,53 ^e	3,18 ^e	3,04 ^e
Pb	0,81 ^f	0,86 ^f	0,71 ^f	0,68 ^f
Zn	0,75 ^g	0,44 ^g	0,50 ^g	0,46 ^g

Los valores que presentan letras diferentes indican diferencias significativas ($P < 0,05$). APPM: aguas asociadas a la extracción de crudo mediano. APPP: aguas asociadas a la extracción de crudo pesado.

En relación a lo planteado, es conocido que en un medio ácido los metales adquieren mayor movilidad en la matriz en la que se encuentran, comparado con un medio alcalino. Durante el tratamiento anaerobio de las APP, los hidrocarburos sufren transformaciones que pueden llegar a la etapa de producción de ácidos carboxílicos provocando un aumento en la acidez del medio y favoreciendo la movilidad de los metales, en este caso del Na

(Rittmann y McCarty 2001). Una forma de comprobar esta suposición es a través de la alcalinidad medida. Como se comentó anteriormente, en las APPP la alcalinidad (642,9–580,4 mg CaCO₃/L) fue menor a los valores óptimos operaciones para el desarrollo satisfactorio de la digestión anaerobia, indicando que para mantener los valores de pH en rango óptimo, como ocurrió en este estudio, el sistema requiere consumir la alcalinidad para amortiguar la acidez.

El tratamiento anaerobio es un proceso que tiene como objetivo principal remover materia orgánica, por esta razón la remoción de metales que pueda ocurrir durante el tratamiento representa una ventaja, puesto que los metales generalmente se han asociado a efectos tóxicos sobre los microorganismos anaerobios, especialmente los metanogénicos. Las altas concentraciones de metales pesados solubles han llegado a detener completamente la producción de biogás en un sistema anaerobio; sin embargo, la toxicidad de los metales pesados depende de la forma química que asuman en el digestor anaerobio y de los niveles de pH, causando fallas cuando se encuentran en forma de iones libres (en forma soluble) y exceden ciertas concentraciones (Fernández *et al.* 2002).

En tal sentido, la presencia de metales en las APP las hace más complejas para su tratamiento biológico. Sin embargo, estos resultados demuestran que los metales evaluados pueden ser aprovechados por los microorganismos anaerobios o, durante el proceso, pueden llegar a los lodos por diversos mecanismos y ser removidos de las APP, haciendo que el proceso de digestión anaerobia termofílico se presente como alternativa para el tratamiento de estas aguas.

Durante el tratamiento anaerobio se obtuvo remoción promedio de los metales entre 20% y 85%, donde los valores de remoción de los metales Pb, Zn, Na y K fueron mayores para las APPP a los TP de 24 h y 48 h, mientras que la remoción de Cr fue menor. Por su parte el Fe presentó mayor remoción en APPM a TP de 48 h y menor a 24 h. En general los mayores valores de remoción (superiores a 80%) se obtuvieron para los metales Pb y Zn, remociones intermedias (25% a 61%) para el Fe, Cr y Na, y la menor remoción para el K (20% a 32%). Karvelas *et al.* (2003) encontraron que concentraciones entre 43%–67% de los metales Cr, Pb, Fe y Zn permanecieron en los efluentes tratados de un sistema de lodos activados, estos fueron menores a los encontrados en este estudio para el Pb y Zn, y en el rango para el Fe y Cr. Por consiguiente, esta diferencia en la remoción de los metales presentes en las APP podría deberse a varios factores físicos, químicos y

biológicos, como la solubilidad y mineralización del propio metal, los valores de pH, la concentración en el influente, volatilización, biosorción, bioacumulación y la sorción (Chipasa 2003).

Debido a que los metales pueden llegar a los lodos por diferentes mecanismos y estar presentes como metales precipitados en el flóculos, complejos de metales solubles y biopolímeros, metales solubles acumulados en la célula microbiana y como iones metálicos solubles, se consideró pertinente la evaluación de las concentraciones de los metales en el lodo antes y después del tratamiento anaerobio (Tabla 4). Se observó que las concentraciones de los metales aumentaron después del tratamiento, al final del estudio, indicando que los mecanismos de transporte y acumulación mencionados anteriormente podrían haber causado este incremento y por ende la disminución en las APP. En general, al comparar las concentraciones iniciales y finales de los metales Na, K, Cr, Fe, Pb y Zn en el lodo anaerobio se observó una tendencia a acumular metales.

Tabla 4. Metales presentes en el lodo antes y después del tratamiento anaerobio de las aguas de producción de petróleo.

Metales	Lodo Inicial (mg/Kg)	Lodo APPM (mg/Kg)	Lodo APPP (mg/Kg)
Na	22,42	130,81	85,13
K	94,00	119,27	266,45
Fe	66,34	4.092,50	2.929,76
Cr	7,59	25,09	12,14
Zn	1,84	3,44	3,39
Pb	91,31	118,40	105,85

APPM: aguas asociadas a la extracción de crudo mediano.
 APPP: aguas asociadas a la extracción de crudo pesado.

De los metales evaluados el Cr, Zn, Na y Pb se han relacionado a toxicidad sobre el proceso anaerobio, su toxicidad se debe principalmente a la solubilidad de metal y a la concentración presente en el medio. Wills y Naranjo (2004) encontraron que los metales Cr y Zn son más tóxicos que el Pb en cuanto a la estabilidad de reactores anaerobios, mientras que Chacín y Foster (1994) indican que el plomo causó efectos sobre el funcionamiento de los reactores anaerobios acidogénicos. En cuanto al Na, algunos autores han

indicado que las concentraciones de inhibición sobre el tratamiento anaeróbico varían en el rango de 3.500 a 14.000 mg/L (Bashir y Matin 2004a). Los parámetros que indican el grado de inhibición de las bacterias metanogénicas en presencia de los metales son el pH, la producción de biogás, la remoción de DQO y la concentración de AGV. De estos parámetros, en este estudio el pH estuvo en el rango óptimo, los valores de DQO entre 50% y 70% y la producción de biogás entre 22 y 24 mL/d, resultados que indican estabilidad en los reactores anaerobios. Leighton y Foster (1997b) encontraron que la adición de metales (Zn, Pb, entre otros) causó efectos desfavorables sobre la producción de biogás, la remoción de DQO y la producción de AGV, en un reactor anaerobio de dos fases.

Sobre los metales Fe, Na y K algunos autores han indicado que a determinadas concentraciones producen efectos beneficiosos sobre los microorganismos anaerobios. En esta investigación la concentración promedio de Fe para las APP para los diferentes TP evaluados varió entre 26 mg/L y 35 mg/L, valores menores a los obtenidos por Espinosa *et al.* (1995), quienes reportan que la concentración de 100 mg/L de Fe así como de otros metales (Ni, Co, Mo) en el afluente a un reactor de manto de lodo ascendente (UASB) incrementó la remoción de DQO desde 44% a 58% y la producción de biogás desde 10,7 a 14,7 L/d. La concentración de sodio en el rango de 100–200 mg/L puede ser beneficioso sobre los microorganismos anaerobios (Bashir y Matin 2004b), las APP presentaron valores menores a este rango, lo que indica que las concentraciones de sodio no causaron efectos de inhibición sobre los microorganismos puesto que las concentraciones consideradas tóxicas superan los 1.500 mg/L. Adicionalmente, las APP contienen concentraciones de otros metales Ca, Mg y K considerados efectivos en la reducción de los efectos tóxicos del Na (Valero *et al.* 2004).

CONCLUSIONES

Los metales Na, Cr, K, Fe, Pb y Zn presentes en las APP fueron removidos entre 20% y 85% durante el tratamiento anaerobio termofílico, acumulándose una parte en el lodo.

Las APPM y las APPP no presentaron diferencias significativas en cuanto al comportamiento de los metales Cr, K, Fe, Pb y Zn durante el tratamiento anaerobio. El Na varió con respecto a las características del crudo asociado a las APP y a las concentraciones de otros metales.

Las concentraciones de los metales presentes en las APP no afectaron el proceso de digestión anaerobia en cuanto a remoción de DQO, producción de biogás y valores de pH.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico, Universidad del Zulia (CONDES-CDCHT), por el financiamiento al Proyecto No. CC-0400-06.

LITERATURA CITADA

- ALBERT, L. 2006. Curso básico de toxicología ambiental. Limusa, DF, México, pp. 101–215.
- APHA, AWWA, WEF. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater (20 ed.). American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington, D. C., USA, 1207 pp.
- BASHIR, B. Y A. MATIN. 2004a. Sodium toxicity by the use of Magnesium in an anaerobic reactor. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 8: 17–21. [online] Disponible en <http://www.bioline.org.br/ja>. Consultado 17/06/08.
- BASHIR, B. Y A. MATIN. 2004b. Reduction of sodium toxicity by using calcium in anaerobic processes. *Electron. J. Environ. Agric. Food. Chem.* 3: 677–683.
- CHACÍN, E. 1993. Treatment characteristics of two phase anaerobic system using a UASB reactor. Tesis Doctoral, University of Birmingham, England. 151 pp.
- CHACÍN, E. Y C. FOSTER. 1994. Effect of copper and lead on the performance of a two-phase anaerobic digester. *Enzyme and Microbial Technology* 16: 991–995.
- CHIPASA, K. 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Management* 23: 135–143.
- ESPINOSA, A., L. ROSAS, K. ILANGOVA Y A. NOYOLA. 1995. Effect of trece metal on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. *Wat. Sci. Tech.* 32: 121–129.
- FARÍA, E. 1999. Caracterización de aguas de formación e inyección en la segregación Rosa Mediano de PDVSA. Trabajo Especial de Grado, Programa de Ingeniería, Núcleo Costa Oriental del Lago. Univ. del Zulia, Maracaibo, 150 pp.
- FERNÁNDEZ, G., E. VÁZQUEZ Y P. MARTÍNEZ. 2002. Inhibidores del proceso anaerobio: compuestos utilizados en porcicultura. *Ingeniería* 6: 67–71.
- GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA DE VENEZUELA. NO. 5021. 1995. Extraordinario. Lunes 18 de diciembre de 1995. Sección 3. De las descargas a cuerpos de agua. Artículo 10, 7 pp.
- GARCÍA A., F. ARREGUÍN, S. HERNÁNDEZ Y D. LLUCH. 2004. Impacto ecológico de la industria petrolera en sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: Una revisión. *Interciencia* 29: 311–319.

- GUTIÉRREZ, E., Y. CALDERA, N. FERNÁNDEZ, E. BLANCO, N. PAZ Y Z. MÁRMOL. 2007. Biodegradabilidad anaerobia termofílica de aguas de producción de petróleo en reactores por carga. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 30: 111–117.
- HERNÁNDEZ, A. 1992. *Depuración de las aguas residuales* (2 ed.). Ed. España: Colegio de Ingenieros de Caminos y Puertos, Madrid, España, pp. 765–792.
- KARVELAS, M., A. KATSOYIANNIS Y C. SAMARI. 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53: 1201–1210.
- LEIGHTON, I. Y C. FOSTER. 1997a. The adsorption of heavy metals in an acidogenic thermophilic anaerobic reactor. *Wat. Res.* 31: 2969–2972.
- LEIGHTON, I. Y C. FOSTER. 1997b. The effect of heavy metal ions on the performance of a two-phase thermophilic anaerobic digester. *Process Safety and Environmental Protection* 75: 27–32.
- LIN, C. Y C. CHEN. 1999. Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule. *Wat. Res.* 33: 409–416.
- MA, H. Y B. WANG. 2006. Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. *J. Hazardous Materials* 132: 237–243.
- MENCIÁS, E. Y L. MAYERO. 2000. *Manual de toxicología básica*. Díaz de Santos, Madrid, España, pp. 619–621.
- OZAKI, M., M. SUWA Y Y. SUZUKI. 2006. Study on risk management of heavy metals for reuse of biosolids. *Wat. Sci. Tech.* 53: 189–195.
- RIFFAT, R. Y K. KRONGTHAMCHAT. 2007. Anaerobic treatment of high-saline wastewater using halophilic methanogenes in laboratory-scale anaerobic filters. *Water Environ. Res.* 79: 191–198.
- RINCÓN, N., M. TORRIJOS, G. COLINA, A. DÍAZ, E. BELHING, E. CHACÍN, J. MARÍN Y N. FERNÁNDEZ. 2006. Método rápido para la determinación de la biodegradabilidad anaerobia de aguas de producción de petróleo. *Impacto Científico* 1: 9–20.
- RITTMANN, B. Y P. MCCARTY. 2001. *Biotecnología del medio ambiente. Principio y aplicaciones*. McGraw-Hill, Madrid, España, pp. 578–583.
- SENGUPTA, P., N. SAIKIA Y P. BORTHAKUR. 2002. Bricks from petroleum effluent treatment plant sludge: properties and environmental characteristics. *J. Environmental Engineering* 128: 1090–1094.
- STUMM, W. Y J. MORGAN. 1996. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters* (3 ed.). Wiley Interscience, New York, NY, USA, 1022 pp.
- VALERO, M., L. HULSHOFF, G. LETTINGA Y P. LENS. 2004. Effect of NaCl on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactor. *Wat. Res.* 37: 2269–2280.
- WILLS, B. Y F. NARANJO. 2004. Evaluación del efecto tóxico del acetato de plomo y el cloruro de cromo sobre el metabolismo bacteriano anaerobio. *Revista Facultad de Ingeniería* 32: 17–25. Universidad del Zulia.