

## Thermophilic anaerobic biodegradability of water from crude oil production in batch reactors

Edixon Gutiérrez<sup>1</sup>, Yaxcelys Caldera<sup>2\*</sup>, Nola Fernández<sup>3</sup>, Edith Blanco<sup>1</sup>,  
Ninoska Paz<sup>1</sup> and Zulay Mármol<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación del Agua (CIA), Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.  
Maracaibo, Venezuela. egutierr@cantv.net.

<sup>2</sup>Laboratorio de Investigaciones Ambientales del Núcleo Costa Oriental del Lago (LIANCOL),  
Universidad del Zulia. Cabimas, Venezuela. \*yaxcelysc@hotmail.com.

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.

<sup>4</sup>Laboratorio Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.

### Abstract

The anaerobic biodegradability of water from crude oil production coming from the extraction of light petroleum (APPL), medium petroleum (APPM) and heavy petroleum (APPP) was studied under thermophilic conditions. Three batch reactor of 500 mL capacity were mounted containing water from the patio of tank Ulé, Maracaibo. Initially the reactors were operated under mesophilic condition and then the temperature was increased to a ratio of 1°C/día until reaching the temperature of 55°C ± 1°C. The time of reaction in all the cases was of 24h. The pursuit of the systems was carried out by of the measured of the chemical organic demand (COD), volatile suspended solids (VSS) and total (TSS), alkalinity, pH, volatile fats acids (VFA), biogas produced, methane percentage in the biogas. The results show that the waters from crude oil production provide the nutritional requirements for the development of the anaerobic microorganisms. The biodegradability of the APPL was not improved when being treated under thermophilic condition. It was a contrary case with the APPM and APPP. On the other hand, the biodegradability of the water from crude oil production is related with the composition of crude which ones the water is associated.

**Key words:** Anaerobic biodegradability, thermophilic conditions, water from crude oil production.

## Biodegradabilidad anaerobia termofílica de aguas de producción de petróleo en reactores por carga

### Resumen

Se estudió la biodegradabilidad anaerobia de las Aguas de Producción de Petróleo (APP) proveniente de la extracción de crudo liviano (APPL), mediano (APPM) y pesado (APPP) bajo condiciones termofílicas. Se trabajó con tres reactores por carga de 500 mL, cada uno conteniendo agua de producción procedente del Patio de Tanque de Ulé, Costa Oriental del Lago de Maracaibo. Inicialmente los reactores fueron operados bajo condiciones mesofílicas y luego se incrementó la temperatura a razón de 1°C/día hasta alcanzar la temperatura de 55°C ± 1°C. El tiempo de reacción en todos los casos fue de 24 h. El seguimiento de los sistemas se realizó mediante la medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) y Totales (SST), alcalinidad, pH, Ácidos Grasos Volátiles (AGV), volumen de biogás, porcentaje de metano en el biogás. Los resultados muestran que las aguas de producción proporcionan los requerimientos nutricionales para el desarrollo de los microorganismos anaerobios. La biodegradabilidad del efluente APPL no se ve mejorada al ser tratado bajo condiciones termofílicas; caso contrario con los efluentes APPM y APPP. Por otra parte, la biodegradabilidad de las aguas de producción está relacionada con la composición del crudo con el cual están asociadas.

**Palabras clave:** Biodegradabilidad anaerobia, condiciones termofílicas, aguas de producción.

## Introducción

Venezuela es un país minero-petrolero, constituyendo para el año 2001 el país con mayor volumen de reservas de crudo en la región Latinoamericana y el Caribe. En el año 2001, la producción de crudo fue de 3,55 millones de barriles por día y se ha estimado que para el año 2010 la producción alcance los 5 millones de barriles por día.

El agua de formación es aquella que se encuentra naturalmente en las rocas y está presente antes de la perforación de un pozo, su composición depende del origen del agua y de la modificación que pueda ocurrir una vez que entra en el ambiente del subsuelo <sup>1</sup>. Las aguas de formación deben ser obtenidas del fondo de los pozos, sin embargo, por razones de costo, las muestras son tomadas a nivel de superficie, en el cabezal del pozo. A medida que suben en la columna, desde el pozo hasta llegar a la superficie, sus características varían debido a los cambios de presión, temperatura y composición de los gases. Por esta razón, la denominación apropiada para estas muestras es Agua de Producción (AP).

Las AP presentan una composición compleja ya que contienen crudo libre y emulsionado, hidrocarburos, sólidos suspendidos, gases, sales, mercaptanos y otros compuestos <sup>2</sup>; y son tratadas por métodos fisicoquímicos y normalmente reinyectadas.

El campo de Ulé representa el 32.31% del AP de la región Occidental del país (305MBD). La capacidad instalada de tratamiento y re-inyección en la región para el año 2001, fue de 330 MBD y 370 MBD respectivamente, estimándose para el año 2010 un déficit de 115 BDM tanto para el tratamiento como para la re-inyección <sup>3</sup>. Estos datos muestran la urgencia de conseguir métodos alternos de tratamiento y disposición de las AP.

El tratamiento anaerobio como método de estabilización de la materia orgánica constituye una alternativa de tratamiento de las aguas industriales y de alimentos. Estudios han mostrado su viabilidad en el tratamiento de aguas de origen aromáticos de la industria química y petroquímica <sup>4, 5</sup>. En los procesos anaerobios la materia orgánica es transformada en biomasa, compuestos inorgánicos y orgánicos, donde la mayor parte

son volátiles ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ ) <sup>6</sup>. Al comparar el tratamiento anaerobio termofílico con el tratamiento anaerobio mesofílico se observa que pueden tener altas cargas orgánicas (CO), con alta producción de metano, pequeña producción de lodo y un efecto sanitario por las altas temperaturas <sup>7, 8</sup>.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la biodegradabilidad anaerobia de las aguas de producción de petróleo bajo condiciones termofílicas en reactores por carga.

## Parte Experimental

### Equipo experimental

Se colocaron cuatro (4) reactores de 500 mL cada uno, conteniendo el 20% del volumen útil lodo granular mesofílico procedente de una industria cervecera, y el 80% del volumen útil el efluente a tratar. Los reactores estuvieron sumergidos en un baño térmico (Digisystem Lab. DSB-1000D) que permitió controlar la temperatura. El biogás producido fue recogido por desplazamiento de agua (Figura 1).

Inicialmente los reactores se cargaron, por diez días, con D + glucosa a una concentración equivalente en DQO de 1500 mg/L y solución de nutrientes <sup>9</sup>, por un tiempo de retención de 24 horas. Posteriormente se agregó a tres reactores agua procedente de las extracciones de petróleo de corte liviano APPL (RCL), mediano APPM (RCM) y pesado APPP (RCP), respectivamente. El cuarto reactor trabajó con glucosa (D + glucosa) como sustrato (RG) a una concentración equivalente a 1500 mgDQO/L bajo las mismas condiciones, el cual se utilizó como referencia. Manteniendo la alcalinidad en 1500 mg  $\text{CaCO}_3$ /L mediante la adición de bicarbonato de sodio.

### Agua residual

Las aguas de producción se obtuvieron del Patio de Tanques de Ulé, ubicado en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo estado Zulia, Venezuela. Las aguas provienen de las segregaciones Tía Juana Liviano (TJL), 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

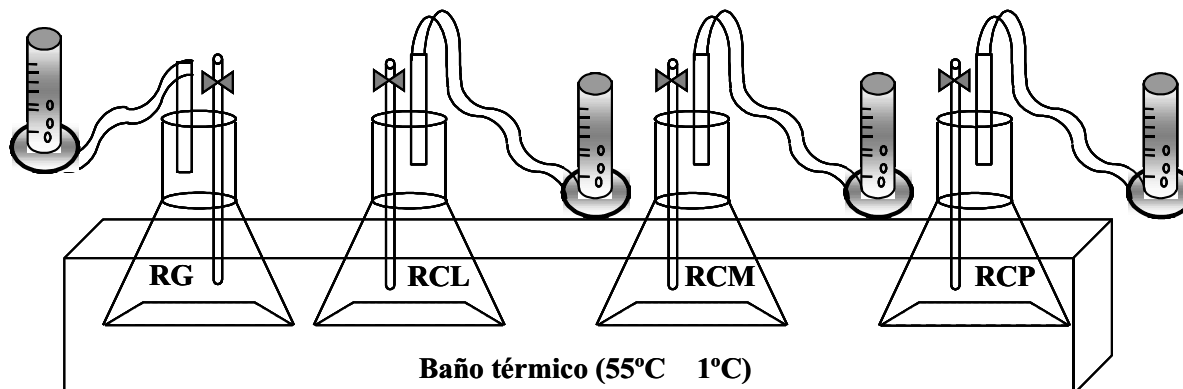


Figura 1. Reactores anaeróbicos por carga colocados en el laboratorio durante el tratamiento termofílico de las aguas de producción. RG: reactor con glucosa, RCL: reactor corte liviano, RCM: reactor corte mediano y RCP: reactor corte pesado.

separación del agua asociada a la extracción de crudo liviano ( $>31,8^{\circ}\text{API}$ ) APPL, crudo mediano ( $22^{\circ}\text{API}$ - $29,9^{\circ}\text{API}$ ) APPM, y crudo pesado ( $10^{\circ}\text{API}$ - $21,9^{\circ}\text{API}$ ) APPP, clasificación según el Instituto Americano del Petróleo 10 .

Las muestras de los diferentes cortes (liviano, mediano y pesado) se colectaron por un muestreo simple cada 15 días, se almacenaron en recipientes plásticos de 20 L, se trasladaron al laboratorio y se refrigeraron a  $4^{\circ}\text{C}$  para su conservación.

### Control y análisis del sistema

Para evaluar la biodegradabilidad de las aguas de producción se agregaron concentraciones en el rango de 1200-1300 mgDQO/L, 857-960 mgDQO/L y 860-870 mgDQO/L de APPL, APPM y APPP, a los reactores RCL, RCM y RCP, respectivamente. Posteriormente para alcanzar la condición termofílica ( $55^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) se procedió a aumentar la temperatura desde la condición mesofílica ( $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) a la razón de  $1^{\circ}\text{C}/\text{día}$ . Los reactores anaeróbicos por carga se evaluaron a un tiempo de retención de 24 horas por 36 días. Para el control del sistema se midió la DQO, alcalinidad, pH, SST, SSV 11 ; contenido de metano y AGV (Cromatografía gaseosa).

La biodegradabilidad, expresada en porcentaje, se basó en la medición y comparación del biogás producido por el sustrato referencia (D + glucosa) 100% biodegradable y el biogás producido por las aguas tratadas (APPL, APPM y APPP) a las mismas condiciones de temperatura ( $55^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ).

## Resultados y Discusión

### Composición de las aguas

Las características químicas más resaltantes de las aguas de producción se muestran en la Tabla 1. Se observa que las mismas son aguas diluidas y superan los valores límites permisibles de DQO, hidrocarburos, cloruros y fenoles según la norma venezolana vigente.

Los requerimientos nutricionales de nitrógeno y fósforo para estas aguas, con el fin de garantizar el crecimiento de microorganismos, considerando una producción estimada de biomasa de  $0,1\text{kgSSV}/\text{kgDQO}$  removida con una eficiencia de remoción del 80%, se presentan en la Tabla 2. Como se observa, las aguas pueden proporcionar los requerimientos de nutrientes. Además, el pH y la alcalinidad (Tabla 1) indican que las mismas pueden ser tratadas anaeróbicamente sin la necesidad de suministrar alcalinidad química adicional.

### Estudio de biodegradabilidad

Los resultados obtenidos luego de la estabilización de los reactores a  $55^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  se presentan en la Tabla 3. Los valores del pH y de la alcalinidad para los reactores RCL y RCM durante el tratamiento de las APPL y APPM estuvieron dentro de valores operacionales 13,14 . En el caso del reactor RCP para el APPP, la alcalinidad estuvo relativamente baja; sin embargo, el pH del reactor estuvo ligeramente básico indicando que no presentó problemas de acidificación. Por otra

Tabla 1  
Características químicas de las aguas de producción de petróleo provenientes del Patio de Tanques de Ulé

| Parámetros                            | APPL | APPP | APPM | Norma Venezolana para descarga a cuerpos de agua (Decreto 883, 1995) 12 |
|---------------------------------------|------|------|------|---|
| pH                                    | 8,3  | 8,2  | 8,5  |   |
| Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> /L) | 2670 | 1000 | 2800 |   |
| DQO soluble (mg/L)                    | 1280 | 864  | 933  | 350   |
| Fenoles (mg/L)                        | 30,7 | 0,8  | 1,1  | 0,5   |
| N-NTK (mg/L)                          | 20   | 15,7 | 15,1 | 40  |
| Fósforo (mg/L)                        | 2,2  | 2,0  | 3,5  | 10  |
| Hidrocarburos totales (mg/L)          | 30   | 17   | 22   | 20  |
| Cloruro (mg/L)                        | 1501 | 1184 | 1234 | 1000  |

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

Tabla 2  
Requerimientos nutricionales de las aguas de producción para el crecimiento de microorganismos, para una producción de biomasa de 0,1kgSSV/kgDQOremovida con una eficiencia de remoción del 80%

| Parámetro (mg/L) | APPL | APPP | APPM |
|------------------|------|------|------|
| DQO soluble      | 1280 | 864  | 933  |
| Nitrógeno        | 12,3 | 8,9  | 9,0  |
| Fósforo          | 1,8  | 1,2  | 1,3  |

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

Tabla 3  
Parámetros evaluados bajo condiciones de estabilidad en los reactores RG, RCL, RCM y RCP

| Parámetros                                 | RG     | RCL    | RCM    | RCP   |
|--|--------|--------|--------|-------|
| Remoción de DQO (%)                        | 80,9   | 70,7   | 59,9   | 62,1  |
| pH   | 6,4    | 7,6    | 7,6    | 7,2   |
| Alcalinidad como (mg CaCO <sub>3</sub> /L) | 1117,3 | 2673,7 | 2620,0 | 936,7 |
| Producción biogás mL/gDQOremovida          | 463,9  | 359,5  | 400,5  | 199,8 |
| Metano (%)                                 | 70,3   | 73,1   | 51,9   | 54,1  |
| Biodegradabilidad estimada (%)             | 100    | 78     | 86     | 43    |
| Biodegradabilidad estimada (%)             | 100    | 80     | 20     | 0     |

Condiciones mesofílicas, Rincón 15

RG: reactor con glucosa. RCL: reactor corte liviano. RCM: reactor corte mediano. RCP: reactor corte pesado.

parte, el reactor RG presentó un pH ligeramente ácido indicando una tendencia a la acidificación.

La comparación de la biodegradabilidad de las aguas de producción frente a la biodegradabilidad de la D + Glucosa (RCG) se presenta en la Tabla 3. Se puede observar que la biodegradabilidad del APPL bajo condiciones termofílicas es similar a la reportada por Rincón 15 para condiciones mesofílicas, indicando estos valores que las APPL presentan buena biodegradabilidad bajo condiciones anaerobias; sin embargo, para las APPM y APPP, la situación es diferente. En condiciones termofílicas la biodegradabilidad del APPM es del 86% frente a 20% bajo condiciones mesofílicas, y en caso del APPP es del 43% frente a 0%. Estos resultados indican que bajo condiciones termofílicas la biodegradabilidad de las aguas de producción se ven favorecidas probablemente debido al aumento de la actividad enzimática de los microorganismos.

Estudios realizados han demostrado la biodegradabilidad anaerobia de efluentes complejos asociados a derivados del petróleo (provenientes de refinерías, industrias químicas y petroquímicas). Rodríguez y col. 16, evaluaron la biodegradabilidad anaerobia termofílica (55°C) de residuos aceitosos, reportaron porcentajes de remoción de DQO entre 20% y 65%, infieren que la actividad de los microorganismos metanogénicos se ve afectada por la composición del efluente. Rincón y col. 17, evaluaron el TRH óptimo para un sistema de tratamiento anaerobio (UASB), utilizando aguas de producción de petróleo liviano, a condiciones mesofílicas (37 ± 1°C) y TRH de 36, 24, 17, 11, 8 y 6 horas. Para una carga orgánica de 1,20 ± 0,09 kgDQO/m<sup>3</sup>d y TRH de 24 ± 2 horas reportaron porcentajes de remoción de DQO promedio de 76,2% ± 5,3. Indicaron que el TRH óptimo fue de 15 horas, donde obtuvieron porcentajes de remoción de DQO y metano superiores al 80%.

Encontraron que a TRH menores a 10 horas hubo inhibición de las metanobacterias, evidenciado por las altas concentraciones de AGV y los bajos porcentajes de remoción de DQO. Charest y col. 18, evaluaron la biodegradabilidad anaerobia mesofílica (37°C) de efluentes de una refinерía petroquímica con un consorcio de microorganismos metanogénicos. Obtuvieron reducciones de fenoles y compuestos fenólicos del 97% y 83 %, respectivamente, para un TRH de 6 horas.

Otro aspecto importante de resaltar lo constituye la diferencia de biodegradabilidad experimentada por cada tipo de agua, que puede ser observada al comparar los valores de remoción de DQO para cada corte (APPL 70,7%, APPM 59,9% y APPP 62,1%). Esta diferencia podría estar relacionada con la composición del crudo, ya que la mezcla de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos que están presentes en el crudo pueden sufrir reacciones por la oxidación y polimerización de ciertos hidrocarburos, originándose otros compuestos como asfálticos y resinosos.

La Tabla 4 muestra los valores medios de análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) para los cortes de crudo liviano y pesado en la Región Occidental de Venezuela, durante el periodo de experimentación. Se observa que para el caso de petróleo liviano, la suma de las fracciones de saturados y aromáticos constituye el 73,07%, mientras que las resinas y los asfaltenos representan el 22,29% y 3,47% respectivamente. Por otra parte, la fracción de saturados y aromáticos para el crudo pesado representa el 67,65%, mientras que la fracción de resinas y asfaltenos representa el 25,47% y el 6,37% respectivamente. Existe una diferencia de 5,42% en las fracciones de saturados y aromáticos para los dos cortes, los cuales se ven incrementados en las fracciones de resinas y asfaltenos para el cor-

Tabla 4  
Composición de SARA corte de crudo liviano y pesado de la Región Occidental de Venezuela

| Tipo de crudo | Saturados y Aromáticos (%) | Resinas (%) | Asfaltenos (%) |
|---------------|----------------------------|-------------|----------------|
| Liviano       | 73,07                      | 22,29       | 3,47           |
| Pesado        | 67,65                      | 25,47       | 6,37           |

Fuente: Laboratorio de Servicios Técnicos Petroleros (LSTP).



te pesado. Esta diferencia de composición observada en el análisis de SARA para los cortes liviano y pesado, indica que deben existir compuestos en los crudos que pueden ser transferidos a las aguas en contacto con estos, influyendo en su biodegradabilidad. Algunos estudios sobre biodegradabilidad del petróleo plantean que primero se degradan las fracciones lineales y sucesivamente se van degradando los compuestos más pesados. Moreno y Rojas 19, estudiaron la biodegradabilidad de una mezcla de compuestos modelo de hidrocarburos lineales y poliaromáticos, concluyeron que si están presentes las poblaciones de microorganismos adecuados no es necesario que se metabolicen todos los compuestos saturados o lineales de las mezclas para poder comenzar el metabolismo de otras fracciones.

### Conclusiones

Los resultados muestran que las aguas de producción pueden proporcionar los requerimientos nutricionales requeridos para el desarrollo de los microorganismos anaerobios. Se obtuvo una remoción de DQO de 70,7%; 59,9% y 62,1% para las aguas de producción de petróleo liviano (APPL), mediano (APPM) y pesado (APPP), respectivamente.

La biodegradabilidad de las APPL bajo condiciones termofílicas, no presentó diferencia al ser comparada con la biodegradabilidad bajo condiciones mesofílicas (78% y 80%, respectivamente); sin embargo, la situación es diferente para las APPM y APPP, donde el incremento de la temperatura mejoró la biodegradabilidad.

La diferencia en la biodegradabilidad de las aguas de producción de petróleo podría estar relacionada con la composición de SARA en estas aguas, producto del contacto con el crudo.

### 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. Faría E. "Caracterización del agua de formación e inyección como herramienta para evaluar y monitorear yacimientos. Casos prácticos: Segregación Rosa Mediano de PDVSA". Primera Jornadas de Investigación y Postgrado de la Universidad del Zulia en la Costa Oriental del Lago. (2000) 101-116.
2. 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.
3. Petróleo de Venezuela (PDVSA): "PDVSA Occidente, Exploración y Producción", (2001).
4. Borhans A. and Van Driel A.: "Application of the biothane USB reactor to a chemical wastewater containing phenol and formaldehyde". 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion. Bologna, (1988) 627-630.
5. Macarie H. and Guyot J.: "Inhibition of methanogenic fermentation of p-toluic acid (4-methylbenzoic acid) by acetate". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 38, (1992) 398-402.
6. Soubes M.: "Microbiología de la digestión anaerobia". III Taller y Seminario Latinoamericano sobre Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales. Uruguay. (1994) 15-28.
7. Ahring B.: "Status on science and application of the thermophilic anaerobic digestion". *Water Sci. Tech.*, Vol. 30, No. 12 (1994) 241-249.
8. Wiegant W. and Letinga G.: "Thermophilic anaerobic digestion of sugars in up flow anaerobic sludge blanket reactors". *Biotechnology and Bioengineering.*, Vol. 27, No. 11 (1985) 1603-1607.
9. Chacín E.: "Treatment characteristics of two phase anaerobic system using a UASB reactor". University of Birmingham. England. PhD Thesis (1993), 151 pp.
10. Neuman H., Severin D. and Paczynska-Lahme B.: "Composition and properties of petroleum". *Geology of Petroleum.*, Vol. 5, (1981) 1-135.
11. APHA, AWWA, WEF.: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 20<sup>th</sup> Edn. Washington, DC, USA. (1998).
12. Gaceta Oficial de la República de Venezuela (1995). Caracas, 18 de Diciembre de 1995.

- 5021, Extraordinaria. Decreto No. 883, Sección III. 89-90.
13. Polprasert C.: "Organic waste recycling". Chapter 4. Biogas production. Edited by Jhon Wiley and Sons Ltd. New York. (1989).
  14. Zenhder A., Inguorrser K. and Marti T.: "Microbiology of methane bacteria". Anaerobic digestion. 2<sup>nd</sup> Symposium. Germany. Elsevier Biochemical. (1981) 45-68.
  15. Rincón N.: "Traitement anaerobie des eaux de production des champs pétroliers". Thèse docteur. L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. France. (2002).
  16. Rodríguez R., Pérez M., Romero L. y Sales D.: "Biodegradabilidad anaerobia termofílica de residuos aceitosos". VII Taller y Seminario Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. México. (2002) 1-4.
  17. Rincón N., Chacín E., Marín J., Moscoso L., Fernández L., Torrijos M., Moletta R. y Fernández N.: "Tiempo de retención hidráulico óptimo para el tratamiento anaerobio de aguas de producción de petróleo liviano". Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 25, No. 2 (2002) 90-99.
  18. Charest A., Bisailon G. Lépine F. y Beaudet R.: "Removal of phenolic compounds from a petrochemical effluent with a methanogenic consortium". Can. J. Microbiol., Vol. 45, (1999) 235-241.
  19. Moreno S. y Rojas J.: "Biodegradación de dibenzotiofeno disuelto en parafina líquida empleando cultivos mixtos de bacterias". Ciencia, Vol. 10, No. 3 (2002) 203-214.

Recibido el 14 de Noviembre de 2005  
En forma revisada el 14 de Mayo de 2007