

Efecto de la aplicación de ozono sobre la biodegradabilidad de aguas de formación

Edixon Gutiérrez¹, Nola Fernández¹, Lenín Herrera², Judith Sepúlveda²
y Zulay Mármol³

¹Laboratorio de Ingeniería Sanitaria. E-mail: egutierr@luz.ve

²Centro de Investigaciones del Agua.

³Laboratorio de Tecnología de los Alimentos.

Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

Resumen

Se estudió la aplicación de dosis de ozono sobre la biodegradabilidad de aguas de formación, para ello se sometieron muestras de aguas de formación a dosis de ozono en el rango de 0 a 100 mg/L de ozono, midiéndose su efecto sobre el índice de biodegradabilidad expresado por la relación ($DBO_{5,20}/DQO$). Los resultados muestran que la aplicación de dosis de ozono en el rango estudiado a aguas de formación, mejora considerablemente su índice de biodegradabilidad, pudiéndose obtener un aumento del 87,5% del índice de biodegradabilidad. Este aumento está relacionado con la disminución de la DQO. De los resultados se puede inferir que la aplicación de dosis de ozono a las aguas de formación en el orden de 30 mg/L de ozono, incidiría favorablemente en el tratamiento posterior de procesos biológicos.

Palabras clave: Ozono, aguas de formación, biodegradabilidad, tratamiento biológico.

The effect of ozone applications on biodegradability in water used for oil production

Abstract

The effect of ozone application in water used for oil production was studied to evaluate its effect on the biodegradability expressed by the relationship ($DBO_{5,20}/DQO$). Samples were treated with ozone doses in a range from 0 to 100 mg/L of ozone. The results showed that the ozone application in the range studied, improved the biodegradability index of the water, obtaining increases of the biodegradability index of up to 87.5%. This increase is related to the decrease of DQO. From these results it can be inferred that ozone application in water from oil production on the order of 30 mg/L of ozone produces the most favorable biological treatment.

Key words: Ozone, water used in oil production, biodegradability, biological treatment.

Introducción

Los problemas de la contaminación de aguas producidas por la industria química, petroquímica y petrolera son variados y complejos, y están asociados al tipo de materiales que manejan y a los procesos fisicoquímicos a los cuales estas aguas están sometidas. Estas aguas contienen una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, muchos de los cuales son persistentes en el ambiente y capaces de ser incorporados en la cadena alimenticia. La explotación petrolera genera una gran cantidad de desechos petrolizados como lo son las aguas de formación, producto de la separación del crudo extraído de los yacimientos, del agua asociada. Las características físico-químicas de esta agua es compleja, que incluye crudo libre y emulsionado, hidrocarburos, sólidos suspendidos, gases, sales, H_2S , mercaptanos, y otros compuestos contaminantes de características biorefractarios. Se han propuesto procesos con el fin de eliminar estos compuestos tóxicos y reducir su poder contaminante, otros procesos se han adaptado como son los procesos biológicos; sin embargo, estos no son del todo efectivo para eliminar compuestos más importantes como los biorefractarios o refractarios. La ozonación es una tecnología bien establecida en el tratamiento de agua potable y en la desinfección, pero en el tratamiento de aguas de la industria petrolera no es común. La conversión de compuestos biorefractarios a compuestos biodegradable

por efecto de la ozonación en uno de los aspectos de mayor interés en su aplicación previo en procesos biológicos.

Gould y Weber (1976) consiguieron que la aplicación de 4 a 6 moles de ozono por mol de fenol, producía la oxidación casi completa del fenol y sus productos de degradación, con una reducción del 70 al 80% de la DQO. Por otra parte la oxidación del fenol con ozono esta influenciada por el pH, incrementándose a medida que aumenta el pH (Singer y Gurol, 1983a; Gurol y Vatistas, 1987); sin embargo, el producto final siempre será ácido oxálico y dióxido de carbono (Yamamoto *et al.*, 1979).

La conversión de compuestos biorefractarios a biodegradables con la ozonación constituye uno de los aspectos de mayor interés en el tratamiento de aguas industriales. Davis *et al.* (1976) consiguieron que la ozonación de aguas provenientes de la industria manufacturera de agentes gelatinosos tenia un efecto poco significativo sobre la DQO; sin embargo, en el caso de efluentes de plantas productoras de resinas y colorantes, la ozonación aumentaba considerablemente la DBO. Yocum *et al.* (1979) encontraron que la oxidación parcial con ozono de aguas provenientes de procesos de manufactura de disocianato de tolueno, etilenglicol, monómeros de estirenos y dicloruro de etileno, resultó ser un método efectivo; sin embargo, los costos involucrados podrían llegar a ser prohibitivos. Kincannon *et al.* (1983) consiguieron que la aplicación previa de dosis de ozono de 60 mg/L impacta la significativamente el tra-

tamiento biológico, así algunos compuestos como el 1,2-dicloropropanol y el acetonitrilo pueden ser convertidos en compuestos más fácilmente biodegradables; sin embargo, otros como el 2,4-dinitrofenol no sufría cambios significativos. Baig y Liechti (2001) encontraron que el efluente proveniente del tratamiento biológico de una industria de papel requería la aplicación de 200 mg/L de ozono para alcanzar el máximo incremento de la DBO₅ del 80% y la relación (DBO₅/DQO) alcanzó el valor cercano a 0,3. Por otra parte, la aplicación de ozono en un efluente de destilería aumento la relación (DBO₅/DQO) en 15% (Beltrán *et al.*, 2001).

La ozonación parcial previo a la aplicación de un tratamiento biológico secundario ha sido considerado como una alternativa para reducir costos en su utilización (Medley y Stover, 1983).

Herrera (1983) estudio la preozonación de efluentes de refinería, mostrando que este no mejoraba significativamente el proceso de lodos activados. Rondón (1983) estudio la ozonación de aguas de producción, encontró que el proceso produjo una remoción del color entre 75 al 85%, pero que no afecto significativamente la reducción de la DQO, y en términos generales no afecto la biodegradabilidad del efluente. Gilbert (1987) encontró un decrecimiento del 30 al 40% del carbono orgánico disuelto independientemente del pH y de la concentración inicial del compuesto, en el estudio de compuestos aromáticos sustituidos.

Los resultados anteriores muestran que la ozonación de efluentes industriales puede mostrar efectos diversos, pero que puede ser un método útil para aumentar la biodegradabilidad de estos efluentes; en todo caso, deben realizarse pruebas específicas para determinar sus efectos sobre el efluente. Así, el objetivo del presente trabajo fue, estudiar la aplicación de dosis de ozono a aguas de formación del campo Bachaquero, y su efecto sobre la biodegradabilidad en términos de la relación DBO_{5,20}/DQO.

Metodología

El efluente se obtuvo del canal de descarga de las aguas de formación proveniente de los crudos Bachaquero, Cautatreco, Lagoquinto y Menemota, ubicado en la costa oriental del Lago de Maracaibo. El efluente fue almacenado a 4°C hasta su utilización, en ningún caso el tiempo de almacenamiento fue mayor de 72 horas. Posteriormente se procedió a un tratamiento previo con sulfato de aluminio con una dosis de 35 mg/L de sulfato de aluminio, canti-

dad esta obtenida mediante pruebas de Jarras, para la eliminación del exceso de hidrocarburo presente en las muestras. El efluente fue caracterizado en términos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO_{5,20}), demanda química de oxígeno (DQO), contenido de fenoles, nitrógeno total (NT), fósforo total (FT), Hidrocarburos totales (HT), cloruros, hierro, alcalinidad, todos los análisis fueron realizados siguiendo los métodos estándares (Standard Methods, 1985). Para los efectos de la determinación de la DBO_{5,20}, se procedió a la aclimatación previa del lodo; para ello se tomo lodo proveniente de la planta de tratamiento de aguas servidas de Lagunillas y se procedió a aclimatarlo con el efluente previamente ozonado con una dosis de 30 mg/L de ozono.

Para las pruebas de ozonación, se aplicaron dosis de ozono entre 0 y 100 mg/L de ozono. Para la medición del efecto de aplicación de ozono, se evaluaron los siguientes parámetros: DBO_{5,20}, DQO, HT, FT, así como también el efecto del ozono sobre el pH. Como equipo de ozonación fue utilizado un Generador de Ozono GTC-1C de la Griffin Technics Corporation. Las condiciones de operación fueron, flujo de aire 0,875 L/min, presión de la cámara de generación de ozono 0,4-0,5 Kg/cm². La concentración de ozono en el aire fue medida por el método iodométrico (Standard Methods, 1985).

Resultados y Discusión

La TABLA 1 muestra las características estudiadas del agua de formación. Se observa que la misma presenta una deficiencia de nutrientes si se piensa en la posibilidad de utilizar un tratamiento biológico para su depuración. Por otra parte la relación (DBO_{5,20}/DQO) de esta agua es de 0,51, indicando su posibilidad de ser tratada biológicamente; sin embargo, presenta un alto contenido de cloruros que podría afectar a los microorganismos.

La FIG. 1 muestra el efecto de la aplicación de ozono sobre la DBO_{5,20} y la DQO del agua de formación. Se observa que la DQO es afectada por la aplicación de ozono, consiguiéndose un mínimo a los 30 mg/L de ozono aplicado, indicando el posible efecto del ozono sobre los componentes no biodegradables del efluente. Herrera (1983) tratando efluentes de una refinería y Gilbert (1987) estudiando el efecto del ozono sobre compuestos aromáticos sustituidos encontraron que el efecto del ozono se manifiesta en una reducción de la DQO, llegándose al orden entre 60 al 70%; sin embargo, Sheng y Chi (1993) encontraron sólo una disminución del 16% de la DQO al tratar

TABLA 1. Características del Agua de Formación.

Parámetros	Valor promedio
Temperatura, °C	36,0
pH	8,0
DBO _{5,20} , mg/L	1033
DQO, mg/L	2036
Fenoles Totales, mg/L	2,92
Nitrógeno Total, mg/L	16,0
Fósforo Total, mg/L	0,14
Sulfuros, mg/L	12,0
Cloruros, mg/L	2500
Hidrocarburos Totales, mg/L	175,3
Hierro, mg/L	1,02
Alcalinidad	1960,0

efluentes de una textilera y atribuyeron el hecho a la estructura de la molécula de los tintes. En el presente estudio, la reducción fue del 49% para una dosis de 30 mg/L de ozono, lo que podría indicar que el efecto del ozono esta asociado también a los componentes constituyentes del efluente. En cuanto a la DBO_{5,20}, la misma no se ve afectada significativamente con la aplicación de ozono; en todo caso la tendencia es hacia una disminución, indicando la oxidación química da la materia orgánica por efecto del ozono.

La FIG. 2 muestra la acción del ozono sobre la relación (DBO_{5,20}/DQO). Inicialmente la relación (DBO_{5,20}/DQO) es de 0,32; para una dosis de 30 mg/L de ozono la relación aumenta a 0,6 lo que representa un aumento del 87% de la relación (DBO_{5,20}/DQO), indicando que el ozono tiene un efecto significativo sobre la biodegradabilidad de este efluente, con dosis relativamente bajas, sin llegar a la oxidación completa de los compuestos constituyentes del efluente. Así mismo, se puede apreciar que entre la disminución de la DQO y la relación (DBO_{5,20}/DQO) existe una relación lineal (FIG. 3), indicando que por cada unidad porcentual de disminución de la DQO se obtiene una mejora de 2,05 unidades porcentuales en el aumento de la biodegradabilidad hasta llegar a la dosis de 30 mg/L de ozono.

Durante la ozonación no hubo control del pH. La FIG. 4 muestra que el pH del agua aumenta ligeramente al aplicar ozono, efecto contrario reportado por Herrera (1983) donde las aguas de refinería al ser ozonadas el pH disminuyó con la aplicación del ozono. El caso puede ser

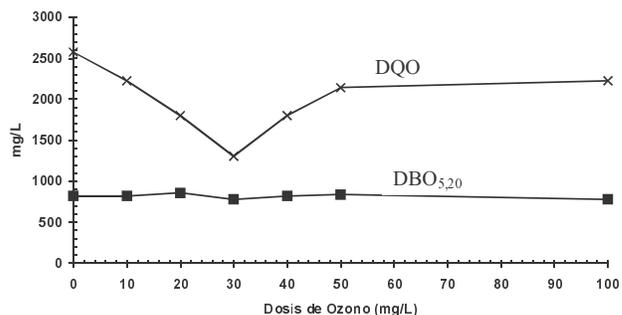


Figura 1. Efecto de la dosis de ozono sobre la DQO y la DBO del agua de formación.

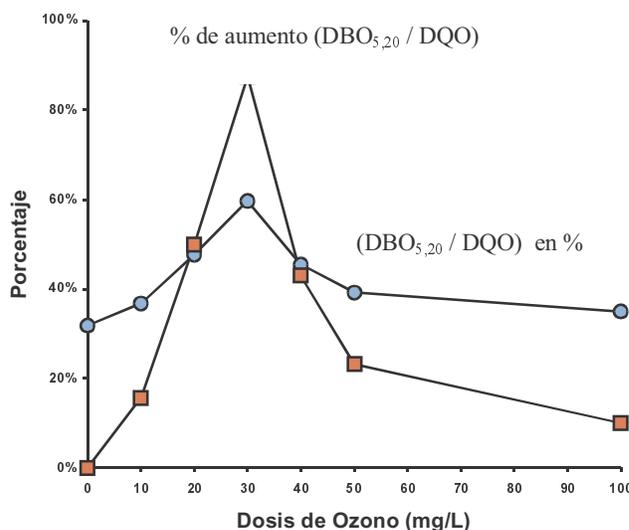


Figura 2. Efecto de la aplicación del ozono sobre la biodegradabilidad del agua de formación.

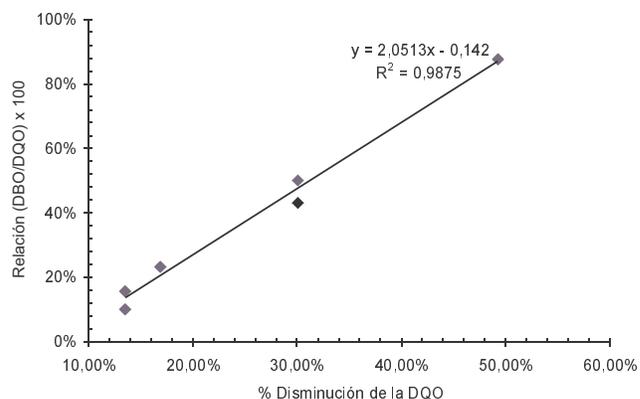


Figura 3. Dependencia entre la disminución de la DQO y la biodegradabilidad del agua de formación, para una misma muestra a dosis distintas de ozono.

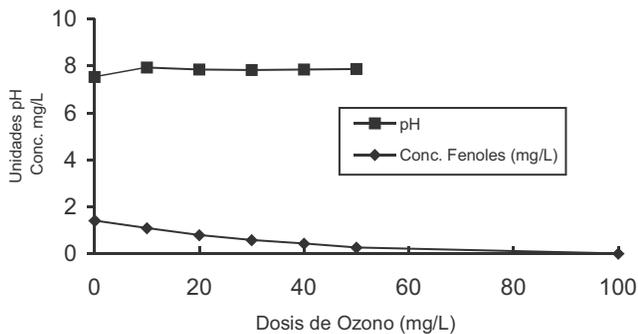


Figura 4. Efecto de la aplicación de ozono sobre el pH y el contenido de fenoles en aguas de formación.

explicado por el efecto de la oxidación del fenol experimentado por las aguas de formación. Singer y Gurol (1983b) reportan que el mecanismo de hidroxilación del fenol es dominante sobre el rompimiento del doble enlace para pH básicos, como es el caso, y es acompañada de una alta producción de hidroxilatos.

Conclusiones

La aplicación de ozono en pequeñas dosis como la estudiada, mejora el índice de Biodegradabilidad de las aguas de formación expresada por la relación ($DBO_{5,20}/DQO$); así, la aplicación de una dosis de 30 mg/L de ozono produce un aumento del índice en 87%, asociado a la disminución de la DQO.

Referencias Bibliográficas

- BAIG, S.; LIECHTI, P.A. (2001). Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 43, No. 2, 197-204.
- BELTRAN, H.J.; TORREGROSA, J.; DOMÍNGUEZ, J.R.; PERES, J.A. (2001). Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewater. *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 4: 1077-1085.
- DAVIS, G.M.; MAGEE, C.D.; STEIN, R.M.; ADAMS C.E. (1976). Ozonation of wastewater from organic chemical manufacture. *Proc. Sec. Intl. Symp. On Ozono Technology*. pp. 675-683.
- GILBERT, E. (1987). Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by examples of substituted aromatic substance. *Wat. Res.*, Vol. 21, No. 10: 1273-1278.
- GOULD, J.P.; WEBER, W.J. (1976). Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + uv. A comparative study. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, Vol. 48, No. 1: 47-60.
- GUROL, M.D.; VATISTAS, R. (1987). Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + u.v. radiation. A comparative study. *Wat. Res.* Vol. 21. No. 8: 895-900.
- HERRERA, L. (1983). Efectos de la preozonación y adición de carbón activado granular en el tratamiento de efluentes de refinerías mediante un sistema de lodos activados. LUZ. Trabajo de Ascenso. pp.201.
- KINCANNOM, D.F.; STOVER, E.L.; NICHOLS, V.; MEDLEY, D. (1983). Removal mechanism for toxic priority pollutants. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, Vol. 52, No. 2: 157-163.
- MEDLEY, D.R.; STOVER, E.L. (1983). Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, Vol. 55: 489-494.
- RONDÓN, R.A. (1983). Estudio del proceso de ozonación aplicado al tratamiento de aguas de producción de la industria petrolera. USB. Tesis de Grado. pp.235.
- SHENG H. LIN; CHI M. LIN (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 12: 1743-1748.
- SINGER, P.C.; GUROL, M.D. (1983a). Dynamics of the ozonation of phenol-I. Eperimental observations. *Wat. Res.*, Vol. 17, No. 9: 1163-1171.
- SINGER, P.C.; GUROL, M.D. (1983b). Dynamics of the ozonation of phenol. II. Mathematical simulation. *Wat. Res.*, Vol. 9: 1173-1181.
- Standard Methods for examination of water and wastewater** (1985). 16th edition. American Public Health. ASS, New York. pp. 1193.
- YAMAMOTO, Y.; NIKI, E.; SHIOKAWA H.; KAMUYA Y. (1979). Ozonation of organic compounds. 2. Ozonation of phenol in water. *J. Org. Chem.*, Vol. 44, No. 13: 2137-2142.
- YOCUM, F.H.; MAYER, J.H.; MYERS, A.W. (1979). Pretreatment of industrial waste with ozone. *AICHE Symposium Series*, Vol. 74, No. 178. pp. 217-227.