

## **Aplicación de un biopolímero extraído a partir del exoesqueleto del Camarón de Río (*Cryphiops Caementarius*) para la floculación de aguas contaminadas por derrames de petróleo, Ucayali 2019**

### **Application of a biopolymer extracted from the exoskeleton of the river shrimp (*Cryphiops Caementarius*) for the flocculation of waters contaminated by oil spills, Ucayali 2019**

Paul Kevin Reátegui Ramos<sup>1</sup>; Gracia Esther Valera Cueva <sup>1</sup>; David León Moreno<sup>1</sup>; Carlos Ruiz Padilla<sup>1</sup> y Dina Pari Quipe<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Ucayali. Pucallpa – Perú. Email: paulreateguiramos@gmail.com

#### **Resumen**

Se investigó la eficiencia del biopolímero extraído del exoesqueleto del camarón de río (*Cryphiops caementarius*) como floculante para aguas contaminadas por derrames de petróleo, evaluando la capacidad de floculación del petróleo usando diferentes dosis del biopolímero. El biopolímero se extrajo del exoesqueleto del camarón de río, donde se pre lavo y seco la materia prima (exoesqueleto), trituro y tamizo a 0,5 mm, desproteinizandolo con NaOH al 4 a 6%, para la demineralización se utilizó el HCl al 5% y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 3%, se desacetilizo con NaOH al 50% y por último se secó a 50°C. El biopolímero producido fue utilizado para la floculación de petróleo tipo ligero, agregándose 5ml en un recipiente con 100 ml agua al cual se le agrego el biopolímero en dosis de 0,5 a 5 g mediante espolvoreo con agitación lenta manual. Posteriormente este floculo fue filtrado en una malla 2,5 mm para su retiro del agua. Se observó que el tratamiento con una dosis en relación de 0,1 g/ml HTP (gramos del biopolímero por cada ml de petróleo) presenta una eficiencia del 14,4%, ya a partir de la dosis 0,2 g/ml HTP hasta 1gr/HTP la eficiencia es de 89,4% hasta 98,4% a la cual no existe diferencia significativa entre los tratamientos, observándose que la eficiencia de la formación de floculos filtrables es alta. Concluyendo que la dosis óptima de aplicación es de 0,3 g/HTP.

**Palabras Claves:** Biopolímero, dosis, floculo y filtración.

#### **Abstract**

The efficiency of the biopolymer extracted from the exoskeleton of the river shrimp (*Cryphiops caementarius*) as a flocculant for waters contaminated by oil spills was investigated. Evaluating the oil flocculation capacity using different doses of the biopolymer. The biopolymer was extracted from the exoskeleton of the river shrimp, where the raw material (exoskeleton) was pre-washed and dried, crushed and sieved at 0.5 mm, deproteinized with NaOH at 4 to 6%, for demineralization HCl at 5% and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 3% were used, deacetylated with NaOH at 50% and finally dried at 50°C. The biopolymer produced was used for light type petroleum flocculation, adding 5ml in a container with 100ml of water to which the biopolymer was added in doses of 0.5 to 5 g by means of manual slow agitation. Later this flocculus was filtered in a 2.5 mm mesh for its removal from the water. It was observed that the treatment with a dose in relation to 0.1 g/ml HTP (grams of biopolymer for each ml of oil) presents an efficiency of 14.4%, and from the dose 0.2 g/ml HTP to 1gr/HTP the efficiency is 89.4% up to 98.4% at which there is no significant difference between the treatments, observing that the efficiency of the formation of filterable floccules is high. Concluding that the optimal application dose is 0.3 g/HTP.

**Keywords:** Biopolymer, dosage, flocculation and filtration.



## Introducción

Los derrames de hidrocarburos son comunes durante los procesos de producción de crudo, así como también durante su comercialización, transporte y almacenamiento en sitios de acopio y distribución como se ha mencionado en reiteradas ocasiones (Spier, Stringfellow, Hazen, & Conrad, 2013). Por referencia nacionales la selva es la región más productiva, produciendo el 70% petróleo crudo del país (MINAGRI, 2019). Se indican casos con repercusiones en la población como en la región Amazonas; donde el pasado 25 de enero del 2016 se produjo un derrame de petróleo crudo, vertiéndose por toda la parte longitudinal de la quebrada Inayo ocasionando daños ambientales en el agua (Montalván Centurión & Sambrano Montalván, 2018). Como los derrames de petróleo ocurridos en el río Marañón han generado transformaciones en el acceso y uso de agua (por ejemplo, en la calidad y cantidad del agua y peces que hay en la zona) (Grados Bueno & Pacheco Riquelme, 2016). Así mismo las entidades fiscalizadoras como OEFA reconocen que en el periodo comprendido entre marzo del 2011 y setiembre del 2018 adolecieron de fallas que no favorecieron la prevención de los impactos negativos derivados de los derrames de petróleo crudo en el marco de la operación del Oleoducto Norperuano (Medrano Recuay, 2019).

Actualmente el método más usado para la contención de los derrames petroleros son las Barreras que son obstáculos físicos flotantes, utilizados para controlar el movimiento del petróleo. Son utilizadas para la detención de las capas de petróleo, con el fin de recogerlas por medio de “skimmers” o a través de la quema in situ del producto o para recoger el petróleo después del uso de absorbentes. Otra forma de tratar los derrames es el uso de dispersantes que son agentes químico que se usan para romper las capas de petróleo en gotas pequeñas, que se dispersan en la columna de agua (Guerrero Hernandez & Domínguez Betancourt, 2014). En la actualidad la búsqueda de nuevos métodos de remediación o acción ante los derrames petroleros que no generen impactos ambientales tan severos como la quema del petróleo o el uso de dispersantes químicos, ha dado pie para el uso de los bio-floculantes que pueden ser diseñados para suplir las desventajas y los impactos ambientales que surgen de la aplicación de los floculantes convencionales (Lee, Robinson, & Chong, 2014).

La quitina como el quitosano son materiales ambientalmente amigables, entre los principales usos en esta área se tiene como coagulante primario (Hernandez, 2004), como floculante para remoción de partículas coloidales sólidas y aceites (Lárez, 2006), como indican el quitosano ha mostrado ser un buen coagulante, son pocas las investigaciones desarrolladas

sobre su efectividad en aguas de residuales complejas como las aguas de producción de petróleo (Gacén & Gacén, 1996).

### Metodología

**Extracción del biopolímero quitosano con adición de ácido fosfórico:** el proceso de extracción es basado en la propuesta de (Álava, 2015), esta propuesta se modificó en búsqueda de un producto más estable, de menos costo con el uso de reactivos más comunes con la misma presencia de los reactantes principales y de mejor eficiencia estableciendo parámetros de producción del quitosano con adición de  $H_3PO_4$ , generándose la siguiente metodología: Lavado y secado, triturado y tamizado, desproteínado, lavado y filtrado hasta pH 8, desmineralizado, lavado y filtrado hasta pH 6, desacetilizado, lavado y filtrado hasta pH 8, se tomó el recipiente del material desacetilizado y se procedió a filtrar para retirar el líquido renadante, y secado final



**Figura 1.** Preparación de la muestra de petróleo en agua.

**Aplicación del biopolímero:** El método de aplicación se describe a continuación:

- Se agregó 5 ml de petróleo en un recipiente con 100 ml de agua, para simular en derrame petrolero de gran magnitud, donde la capa es gruesa y consistente de más de 3 mm.
- Se pesó las diferentes dosis de biopolímero que va desde 0.1 a 1 g/ml de HTP, para su aplicación en el recipiente con petróleo.



**Figura 2.** Pesaje de las diferentes dosis de biopolímero antes de la aplicación en el agua con petróleo

- Se agregó parte del biopolímero de forma de espolvoreo sobre el petróleo en el agua, para así a uniformizar y dispersar el biopolímero e inicie la desestabilización del petróleo en el agua.



**Figura 3.** Agregado del polímero e inicio de la desestabilización de la membrana que forma el petróleo en el agua.

- Luego se agito ligeramente el petróleo hasta ver que se formen los primeros floculos. Se agregó parte faltante de la dosis del biopolímero para completar la estabilización del floculo.



**Figura 4:** Formación de floculos después de la aplicación del biopolímero.

- Mediante una malla simple de plástico u otro material con abertura menor a 2,5 mm se recolecto los floculos, para su recuperación y almacenamiento. Los floculos se almacenaron para su posterior tratamiento.



**Figura 5.** Recuperación de floculos de petróleo

### Resultados y discusión

En la tabla 1, se puede apreciar los resultados del tratamiento de aguas contaminadas con petróleo a escala laboratorio usando el biopolímeros extraído por el método propuesto del exoesqueleto de *Cryphiops caementarius* (Camarón de río), el promedio de remoción del tratamiento T1LC/0,1 con la menor concentración dio el 14,4% de eficiencia siendo este el tratamiento con menos eficacia en la floculación del petróleo, el tratamiento con mayor eficiencia fue el T9LC/0,9 con el 99,4% de remoción del petróleo del agua, pruebas removiendo hasta el 100%. Los tratamientos desde T3LC/0,3 hasta T10LC/1,0 tienen una eficiencia superior al 95%, con margen de error menor al 5% el cual es un indicador importante en su aplicación de escala laboratorio. Esto debido a la inherente eficiencia del quitosano como biopolímero floculante, como indica Satterfield (2005), los polímeros, que son cadenas largas de alto peso molecular y alta carga, cuando se añaden al agua comienza a

hacer largas cadenas, lo que permite remover numerosas partículas de materia suspendida.

También puede observar que el aumento de la dosis del biopolímero no afecta significativamente la eficiencia de floculación de biopolímero y genera residuos de este en el agua, coincidiendo con los resultados del estudio de Arias-Lizárraga & Méndez-Gómez, (2014), realizaron ensayos de coagulación-floculación para evaluar el efecto del quitosano en la desestabilización de partículas y

formación de flóculos, observando que en las dosis de 200 y 300 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup> se obtuvieron los tamaños más grandes de flóculos registrados, con 1,20 y 1,10 mm de diámetro, respectivamente, mientras que al incrementar la dosis a 400, 500 y 600 mg<sup>l</sup>, se observó una reducción en el tamaño del flóculo, llegando a 0,57 mm de diámetro, una sobredosificación del polímero causa un efecto negativo en el proceso físico-químico de coagulación-floculación, afectando el tamaño del flóculo.

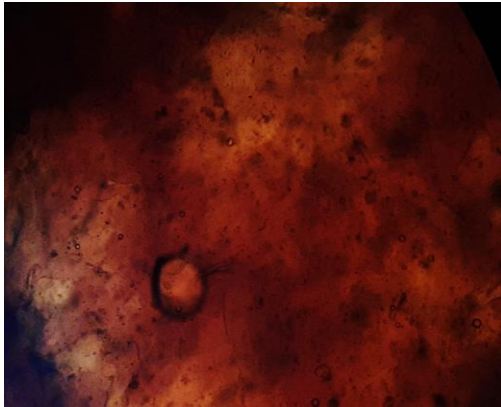
**Tabla 1**

*Determinación de la eficiencia del biopolímero extraído del camarón de río (*Cryphiops caementarius*) como floculante para aguas contaminadas por petróleo.*

Tratamiento/ ( gr/ml HTP)	Dosis de polímero ( gramos)	Resultados final ml/ HTP				Promedio recuperación de HTP	% de remoción
		R1	R2	R3	R4		
Biopolímero de <i>Cryphiops caementarius</i>							
T1LC/0.1	0,5	4,2	4,4	4,3	4,2	4,28	14,4
T2LC/0.2	1	0,6	0,5	0,6	0,4	0,53	89,4
T3LC/0.3	1,5	0,3	0,1	0,2	0,1	0,18	96,4
T4LC/0.4	2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,20	96
T5LC/0.5	2,5	0,1	0,2	0,3	0,2	0,20	96
T6LC/0.6	3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,13	97,4
T7LC/0.7	3,5	0,1	0,1	0	0	0,05	99
T8 LC/0.8	4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,10	98
T9LC/0.9	4,5	0	0	0,1	0	0,03	99,4
T10LC/1.0	5	0,2	0,1	0	0	0,08	98,4

\*Cada resultado “R” consto de 4 repeticiones, siendo aplicado en cada tratamiento, cada uno corresponde a una preparación del biopolímero con el mismo procedimiento para evaluar si existe algún rango de variación entre preparaciones. \*\* El método de análisis de extracción de petróleo tiene un error del 1% promedio y máximo del 2.5% dándonos una confiabilidad mayor al 95%.





**Figura 6.** Visualización del petróleo microscópicamente a 40x

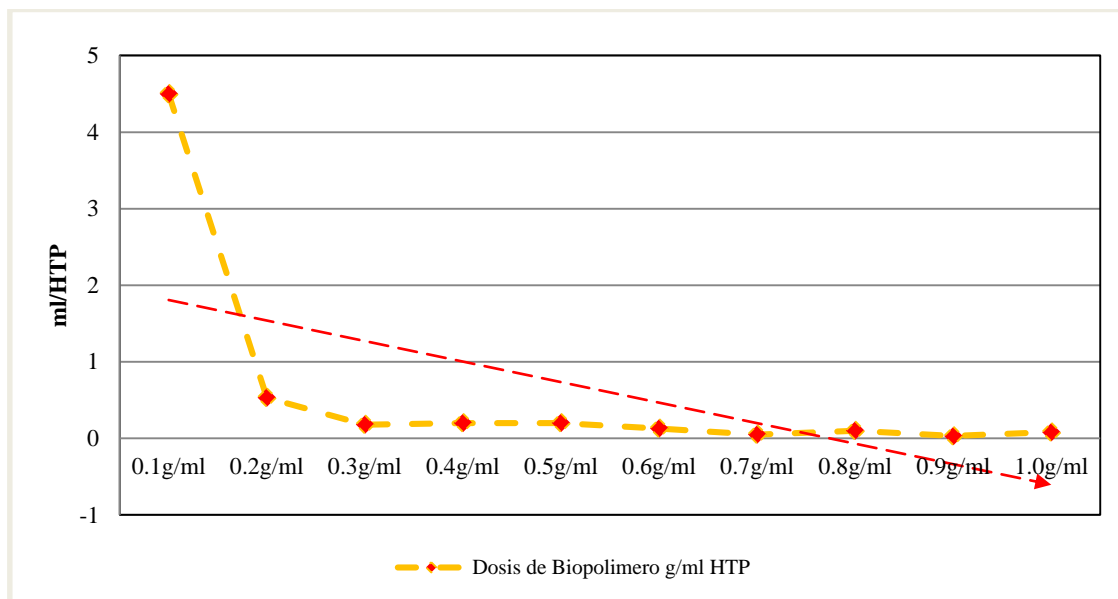
Parte fundamental de la eficiencia del biopolímero se debió a la técnica de aplicación, el cual fue en manera de espolvoreo y no en una solución, con una agitación lenta para mejorar el contacto del biopolímero con el petróleo que forma una membrana en la superficie del agua, esto en referencia a lo mencionado por Díaz *et al*, (2017), el proceso de floculación requiere mezclado lento. Así mismo un factor importante en la formación de los floculos con el biopolímero es la dosis y el tipo de biopolímero que se generó con las ligeras modificación tanto en formula química al agregar un componente adicional en la reacción como  $H_3 PO_4$ .



**Figura 7.** Visualización del petróleo + Biopolímero de *Cryphiops caementarius* de microscópicamente a 40x

En la figura 6, se observar la un líquido viscoso y se expande uniformemente en la placa de observación del microscópico enfocado a 40x, afectando la visualización de una estructura y reduciendo el ingreso de la luz.

En la figura 7, se puede observar claramente la estructura del floculo actúa como una capsula y no se expande uniformemente en la placa de observación del microscópico enfocado a 40x, este en los bordes acumula la mayor concentración de petróleo, si poder apreciarse la estructura y encapsulamiento o amalgamiento del petróleo en el polímero de *Cryphiops caementarius*, observándose la capacidad y estabilidad del floculo que no actúa como un líquido si no como un sólido.



**Figura 8.** Tratamiento de agua contaminada con petróleo usando el Biopolímero extraído de *Cryphiops caementarius* extraído por el método de adición de ácido fosfórico.

El biopolímero quitosano tiene una complejidad estructural que genera cadenas largas la misma complejidad estructural presenta el petróleo con cadenas largas permite que estos dos además de su gran capacidad de cargas interactúen formando floculos estables. Cabe resaltar la impresionante estabilidad del floculo, casi apreciándose como un semi solido con facilidad hasta de ser recogido del agua por la mano. Cabe resaltar como afirma Montero-Álvarez, Paredes-Bautista & Rivera-Morales (2010), el quitosano tiene propiedades únicas como biopolímero, especialmente debido a la presencia de grupos amino primarios, lo que permite que este compuesto sea utilizado para la quelación de iones en soluciones.

La figura 8, se aprecia como los Tratamientos de agua contaminada con petróleo usando el Biopolímero extraído de *Cryphiops*

*caementarius* extraído por el método de adición de Ácido fosfórico, este como se aprecia en la línea de tendencia es negativo, en relación que a mayor cantidad de Biopolímero extraído de *Cryphiops caementarius* se reduce el contenido de HTP en el agua. Se puede apreciar que a partir del tratamiento con una dosis de 0.3g/ml de HTP la remoción de petróleo no varía significativamente entre tratamiento, esto se comprueba mediante los análisis estadísticos de ANOVA, el cual indican un grupo A donde se encuentran los tratamientos T3LC hasta T10LC no existe diferencia significativa entre tratamiento, siendo los tratamientos con mayor eficiencia, pero si son diferentes a los tratamientos del grupo B correspondiente a T2LC, estos muy diferenciados del grupo C correspondientes a T1LC, siendo estos grupos de A hasta C en modo que la comparación de

sus media esta de menor a mayor cantidad de HTP.

Teniendo en cuenta el análisis estadístico se puede llevar la dosis a un punto de equilibrio donde el mejor tratamiento eficiencia/dosis es el tratamiento T3LC con un dosis de 0,3 g/ml HTP. Así mismo indica Guidas, (1998), los polímeros catiónicos, como el quitosán, alcanzan su punto óptimo en un pequeño rango de concentración.

### Conclusiones

La eficiencia del biopolímero extraído del exoesqueleto del camarón de río (*Cryphiops caementarius*) como floculante para aguas contaminadas por petróleo es del 85% de remoción de HTP con dosis superiores a de 0,2 g por cada ml de petróleo, utilizando el método propuesto.

La dosis óptima del biopolímero extraído del exoesqueleto del camarón de río (*Cryphiops caementarius*) para la floculación de aguas contaminadas por petróleo es de 0,3 g por cada ml de petróleo, utilizando el método de estación propuesto.

### Referencias bibliográficas

- Álava, J. (2015). Aplicación de quitosano como biocoagulante en aguas residuales contaminadas con hidrocarburos. *Enfoque UTE*, 6(3), 52-64.
- Arias-Lizárraga, D., & Méndez-Gómez, E. (2014). Remoción de sólidos en aguas residuales de la industria harinera de pescado empleando biopolímeros.

Tecnología y Ciencias del Agua, 3, 115-123.

- Díaz, M., Rivas, L., Fernández, D., Salazar, D., Miller, S., & la Maza, N. (2017). Selección de programa químico de tratamiento para aguas residuales oleosas. *Centro Azúcar*, 44(25), 89-100.
- Gacén, J., & Gacén, I. (1996). Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles. *Boletín Intexter UPC* 110, 67-71.
- Grados Bueno, C., & Pacheco Riquelme, E. (2016). Oil extractive activity's impact on access to water: the case of two Kukama Kukamiria communities of the Marañón river basin (Loreto, Perú). *Anthropologica*, 34(37), 33-59.
- Guerrero Hernandez, J., & Domínguez Betancourt, R. (2014). Atención de derrames de petróleo crudo en el Golfo de México. México, D.F: Universidad Autónoma de México.
- Guidas, M. (1998). Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la tzirbid-íé des eaux usees. Montréal: Université Montréal.
- Hernandez, Y. (2004). La quitina y la quitosana, polisacáridos animales de gran importancia. Habana, Cuba: Departamento de bioquímica del centro Universitario José Martín.
- Lárez, C. (2006). Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y futuro. *Avances de Química*, 1, 15-21.
- Lee, C., Robinson, J., & Chong, M. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92, 489-508.
- Medrano Recuay, U. (2019). Análisis de la fiscalización ambiental de los derrames de petróleo en el Oleoducto Norperuano desde el enfoque de la regulación. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú.





- MINAGRI. (07 de 05 de 2019). Ministerio de Agricultura y Riego. Obtenido de <http://minagri.gob.pe/portal/61-sector-agrario/el-petroleo/344-produccion-de-petroleo>
- Montalván Centurión, P., & Sambrano Montalván, J. (2018). Estado actual de la cobertura vegetal en la zona de influencia del derrame de petróleo crudo en el tramo II, km 440 + 781 del oleoducto Nor Peruano, en el caserío de Inayo, distrito de Imaza, Bagua, 2017. Lambayeque: Universidad de Lambayeque.
- Montero-Álvarez, J., Paredes-Bautista, M., & Rivera-Morales, M. (2010). Utilización de quitosana para la remoción de arsénico (As) del agua. *Superficies y Vacío*, 23, 136-139.
- Satterfield, Z. (2005). Jar Testing. *Tech Brief*, 5(1).
- Spier, C., Stringfellow, W., Hazen, T., & Conrad, M. (Febrero de 2013). Distribución de hidrocarburos liberados durante el derrame de petróleo MC252 de 2010 en aguas profundas en alta mar. *Environ Pollut*, 173, 224-230.