

**Evaluación del efecto del quitosano como alternativa para la depuración de
aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos**

JESÚS VILLAMIZAR SOLANO

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA**



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA, junio 10 de 2020**

**Evaluación del efecto del quitosano como alternativa para la depuración de
aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos**

JESÚS VILLAMIZAR SOLANO

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de
INGENIER(A)O QUÍMIC(A)O**

Director: PhD (c). JENIFFER KATERINE CARRILLO GÓMEZ

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
Pamplona, junio 10 de 2020**

Dedicatoria

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los docentes que he tenido a lo largo del programa de Ing. Química, a mi familia por el apoyo a lo largo de mi carrera profesional, a mis compañeros Ricardo Rodríguez y Lorena Klinger, por ayudar a inaugurar con participación mía también, esta modalidad de grado en el programa de ingeniería química de la Universidad de Pamplona, a los amigos más cercanos que han estado conmigo como Sergio Amaya, Edgar Acevedo, Cristian Villa, Angelica Popayán y a la profesora Jeniffer Katherine Carrillo Gómez por la tutoría brindada en el desarrollo de este trabajo monográfico.

GLOSARIO

- **A**

API: Separador del instituto americano del petróleo.

ASP: Proceso de lodos activados.

Al₂(SO₄)₃: Sulfato de aluminio.

- **B**

BTEX: Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

- **C**

CaO: Oxido de calcio.

Cd: Cadmio.

CH: Compuestos moleculares de carbono e hidrogeno.

CO₂: Dióxido de carbono.

CPI: Separador de placas corrugadas.

Cr: Cromo.

CSTB: Biorreactor de tanque agitado continuo.

Cu: Cobre.

CMC: Carboximetilcelulosa.

CPAM: Poliacrilamida catiónica.

- **D**

DAF: Flotación por aire disuelto.

DBO: Demanda bioquímica de oxígeno/o demanda biológica.

DE: Electrodiálisis.

DGF: Flotación por gas disuelto.

Disposal: Aguas destinadas a vertimiento subterráneo.

DQO: Demanda química de oxígeno.

- **E**

EDR: Electrodialisis regresiva.

- **F**

F₃O₄: Magnetita.

FBB: Biorreactor de lecho fluidizado.

Fe: Hierro.

- **H**

H₂O: Agua.

H₂S: Sulfuro de hidrogeno.

HCN: Cianuro de hidrogeno.

Hg: Mercurio.

- **I**

IAF: Flotación por aire inducido.

IGF: Flotación por gas inducido.

- **K**

K₂Cr₂O₇: Dicromato de potasio.

- **M**

MBR: Biorreactor de membrana.

- **N**

NH₃: Amoniaco.

Ni: Níquel.

NTU: Unidades Nefelométricas de turbidez.

- **O**

O&G: Aceite y grasas.

O₂: Oxígeno molecular.

OD: Oxígeno disuelto.

OPW: Agua oleosa producida.

- **P**

PACT: Proceso de tratamiento de carbón activado en polvo.

Pb: Plomo.

pH: Potencial de hidrogeno.

PPI: Separador del interceptor de placas paralelas.

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales.

PDBC: Policloruro de dimetil acrilóiloxietil bencil amonio.

- **R**

RAFA: Reactor anaerobio de flujo ascendente.

RAP: Reactor anaerobio de flujo a pistón

RBC: Contactor biológico rotativo.

RO: Osmosis inversa.

RT: Turbidez residual.

- **S**

SBR: Reactor de secuenciación por lotes.

SDS: Dodecil sulfato de sodio.

STP: Trifosfato de sodio.

- **T**

TDS: Solidos disueltos totales.

TF: Filtros de goteo.

THC: Contenido total de hidrocarburos.

TOC: Carbono orgánico total.

TPH: Índice total de hidrocarburos del petróleo.

TPI: Separador del interceptor de placas inclinadas.

TRH: Tiempo de retención hidráulico.

TRS: Tiempo de residencia.

TSS: Solidos suspendidos totales.

- **U**

UF: Ultrafiltración.

- **V**

V: Vanadio.

VSS: Solidos suspendidos volátiles.

- **W**

WBG: Grupo del Banco Mundial.

- **Z**

Zn: Zinc.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	13
2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN	14
3. OBJETIVOS.....	18
3.1 Objetivo general	18
3.2 Objetivos específicos.....	18
4. ESTADO ACTUAL	19
4.1.1 Panorama del manejo de aguas de producción en las industrias del petróleo en Colombia	19
4.1.2 Tipo de aguas residuales en la industria de hidrocarburos.	21
4.1.2.1 Aguas de desalación o desalinización	21
4.1.2.2 Aguas amargas o agrias	21
4.1.2.3 Aguas de drenado de tanques	22
4.1.2.4 Corrientes de soda gastada	22
4.1.2.5 Aguas de enfriamiento o refrigeración	22
4.1.2.6 Corrientes de purgas de condensado	23
4.1.2.7 Aguas crudas o sin tratamiento.....	23
4.1.2.8 Aguas residuales de laboratorios	23
4.1.2.9 Fugas.....	24
4.1.2.10 Aguas de enfriamiento externo para intercambiadores de calor.....	24
4.1.2.11 Aguas de servicio y lluvias.....	24
4.1.3 Pautas de calidad y descarga de aguas residuales en la industria de hidrocarburos	24
4.1.4 Tecnologías empleadas en las plantas PTAR para refinerías y plantas petroquímicas.....	26

4.1.5	Configuraciones y diseños de plantas PTAR en refinerías y plantas petroquímicas	31
4.1.6	Aspectos del biopolímero quitosano.....	33
4.1.6.1	Propiedades y características del quitosano.....	35
4.1.6.2	Compuestos de quitosano en el tratamiento de aguas residuales	35
4.1.7	Investigaciones enfocadas en la aplicación del quitosano en aguas residuales de la industria de hidrocarburos	37
4.1.7.1	Internacionales.....	37
5.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
6.	CONCLUSIONES.....	43
7.	RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	45
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Vertientes Colombianas y los ríos relacionados	20
Tabla 2. Lista de parámetros de calidad del agua comúnmente medidos en las aguas residuales de plantas de refinería y petroquímicas-pautas de descarga de efluentes del Grupo del Banco Mundial (WBG).....	25
Tabla 3. Tecnologías y configuraciones aplicadas en diferentes PTAR en todo el mundo.....	26
Tabla 4. Eficiencia de diferentes sistemas biológicos en varias instalaciones del mundo	30
Tabla 5. Resultados investigaciones mencionadas en el apartado 4.1.7	40
Tabla 6. Descripción y condiciones manejadas en las investigaciones del apartado 4.1.7.....	41

LISTA DE FIGURAS

Ilustración 1. Distribución del volumen de aguas residuales por destino en Colombia.	19
Ilustración 2. Sistema de tratamiento de aguas residuales típico para aguas de refinería y petroquímicas.....	32
Ilustración 3. Sistema de tratamiento de aguas residuales segregado.....	33
Ilustración 4. Estructura química de la quitina (superior) y el quitosano (inferior)	34
Ilustración 5. Representación esquemática del mecanismo de remoción de iones de cromo por el nanocompuesto de quitosano-magnetita.	36

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los sistemas hídricos de un país debido al efecto de las actividades realizadas por las industrias de hidrocarburos es un caso que requiere de atención rápida y efectiva por parte de las entidades ambientales encargadas y el gobierno en gestión. Es un derecho de los ciudadanos tener un servicio efectivo de abastecimiento de agua potable, libre de impurezas y/o contaminantes que atenten contra su salud; A su vez, es necesario garantizar la protección ambiental de los ecosistemas, evitando alterar su entorno por causa de la ejecución de actividades irregulares de estas instalaciones que atenten o pongan en peligro estas áreas. Los flujos de agua residual que se generan, producto de las actividades realizadas en estas instalaciones conllevan el riesgo de presentar metales pesados, un alto contenido de materia orgánica e inorgánica, y otras sustancias que pueden afectar seriamente las propiedades fisicoquímicas de un cuerpo de agua y la naturaleza que lo rodea si se llega a verter en un punto de descarga; El tratamiento que se le vaya a aplicar a las aguas negras de estas industrias, debe ser el adecuado para evitar que algún caso de los mencionados anteriormente llegue a suceder.

El presente trabajo monográfico presenta la implementación y evaluación de un biopolímero (Quitosano) como una alternativa en la depuración de las aguas residuales provenientes de las industrias del petróleo. Para este fin se llevó a cabo una revisión de la procedencia de estas aguas industriales en las distintas actividades que se llevan a cabo en una planta de refinería y petroquímica, se hace mención de la compleja lista de tecnologías empleadas actualmente en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de instalaciones de varias partes del mundo y a su vez la eficiencia de las mismas, se habla sobre diseños típicos de las plantas PTAR y las características que presentan.

Se discute sobre las propiedades del quitosano y sus distintas formas de aplicar este mismo junto a otros materiales con el fin de obtener mejores rendimientos en el proceso de acondicionamiento de las aguas, finalizando con una revisión de algunas investigaciones en la cual se aplica este biopolímero en cuestión.

2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN

La contaminación ambiental generada por las actividades procedentes de distintos sectores como la industria textil, de alimentos, Química, de hidrocarburos, el Ganadero, Minero, entre otros se ha convertido en una gran problemática y de gran interés a nivel nacional e internacional, ya que implica un impacto negativo sobre el suministro y disponibilidad de fuentes hídricas, y a su vez consecuencias al medio ambiente, la salud y la economía. De ahí surge la necesidad de realizarse un tratamiento eficiente de las aguas residuales para poder descargarlas al medio ambiente (Yu, Han, & He, 2017). Por ejemplo, si hablamos la industria petrolera, las aguas negras que salen de estas instalaciones presentan altas cantidades de demanda química de oxígeno (DQO) y nitrógeno amoniacal provenientes de las refinerías debido a la presencia de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, amoníaco y sustancias orgánicas halogenadas (Yan et al., 2014), es por eso que el vertimiento de estas aguas residuales impactan de manera caótica en las fuentes hídricas, esto debido a que reducen el crecimiento de algas en los cuerpos de agua, se disminuye la concentración de oxígeno disuelto en el agua (OD) generado por un aumento en la demanda biológica de oxígeno (DBO) para oxidar la materia orgánica por parte de las bacterias, además de afectar parámetros del agua tales como: el sabor, olor y el color de las fuentes hídricas (Keramati & Ayati, 2019).

Hoy en día el proceso de gestión y tratamiento de las aguas residuales recibe poca atención de los gobiernos a cargo, más que todo en países latinoamericanos. A pesar de que el agua debe ser un derecho fundamental y accesible para todas las poblaciones que conforman un país, se pueden presentar los siguientes escenarios: gestiones irregulares por parte de las autoridades locales encargadas que deben garantizar la calidad y distribución de este recurso, una mala planeación de las plantas de tratamiento, la falta de evaluación de los impactos financieros al presupuesto dirigido para estos fines, la no ejecución del presupuesto por cuestiones administrativas entre otras más. Estas son situaciones relacionadas al ámbito político que repercuten en un sentido social y ambiental sabiendo la necesidad de tratar las aguas y evitar impactos negativos sobre la población, la biodiversidad animal-vegetal y las fuentes hídricas. La importancia de los tratamientos de aguas residuales es que buscan reducir la cantidad de materia orgánica contaminante que presentan estos cuerpos, con lo cual se evita el desarrollo de una emergencia sanitaria en zonas rurales y urbanas que conlleve a problemas como: Probabilidad de que las personas de un área determinada contraigan enfermedades debido a la baja calidad del agua, acumulación de toxinas en los cuerpos de agua, la degradación de

ecosistemas acuáticos, reducción de la productividad agrícola, reducción de la productividad industrial, entre otras (UNESCO, 2017).

En una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) centralizado, los parámetros que se deben estudiar como mínimo para un cuerpo de agua son: OD, DBO en 5 días, coliformes totales y fecales, nutrientes como nitrógeno y fósforo, sólidos suspendidos. Se mencionan 4 etapas principales en una PTAR para modelar un cuerpo de agua: pretratamientos, tratamientos primarios, tratamiento secundarios y desinfección. Los procesos de pretratamiento consisten en métodos físicos/mecánicos en la cual se emplean rejillas, trampas de grasa y desarenadores que permiten la remoción o retención de material extraño en las aguas negras. Los procesos de tratamiento primario emplean sedimentadores primarios con la cual se busca la remoción de sólidos suspendidos y una reducción de la demanda biológica de oxígeno (DBO) mediante el asentamiento de estos sólidos en tanques de sedimentación. Los procesos de tratamiento secundario se usan con el fin de transformar la materia orgánica coloidal y disuelta en floculos sedimentables capaces de ser separados en tanques de sedimentación secundarios y filtros percoladores. En esta etapa se menciona la aplicación de lagunas de estabilización aerobias/anaerobias que tienen como característica principal la autodepuración por acción de microorganismos y algas presentes. También se habla de la aplicación de reactores anaerobios de flujo ascendente con manto de lodos (RAFA) o reactores anaerobios de flujo pistón (RAP) en la cual la materia orgánica se degrada por la acción de microorganismos produciendo biogás y obteniéndose lodos activos como producto de sedimentación. Como paso final a la salida de los efluentes, se usan métodos de desinfección como la cloración y la irradiación ultravioleta (Ministerio de desarrollo económico, 2000). Algunas desventajas que presentan estas técnicas son: La remoción de la materia orgánica contaminante no es del 100% completa, se pueden presentar residuos de aditivos en los efluentes que salen de la planta de tratamiento que fueron empleados en procesos de desinfección o procesos de coagulación-floculación, costos económicos de personal y operativos variables ya que el tratamiento a emplear dependerá del tipo de agua que se quiera acondicionar.

Una etapa principal en el tratamiento de aguas residuales es la clarificación, en donde los procesos de coagulación juegan un papel muy importante. En estos procesos se busca eliminar la materia orgánica y/o contaminantes que generalmente alteran el color del agua. Convencionalmente se utilizan químicos como el sulfato de aluminio y cloruro férrico (compuestos catiónicos) con lo cual se logra romper las cargas superficiales negativas que presentan los sólidos suspendidos en el cuerpo de agua, permitiendo la aglomeración de estos mismos para ser posteriormente separados; estos compuestos logran buenas eficiencias de

remoción, sin embargo, pueden representar un efecto perjudicial para la salud y el medio ambiente. Tomando de ejemplo el aluminio, la ingestión de aluminio generalmente no produce daño, pero algunos estudios han sugerido que ingerir grandes cantidades de aluminio puede generar la enfermedad del Alzheimer y también problemas renales, además de que el aluminio no es muy soluble en el agua (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2016).

Las técnicas más usadas para el tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos son procesos físico-químicos tales como: coagulación-floculación, adsorción, filtración por membrana, electrocoagulación (Barrios-Ziolo, Gaviria-Restrepo, Agudelo, & Cardona Gallo, 2015).

En la actualidad se han desarrollado nuevas técnicas que permiten optimizar los resultados de remoción de contaminantes en aguas residuales. Una de las alternativas es la aplicación de un biopolímero denominado quitosano. El quitosano es un polisacárido lineal y es producido a partir de la quitina, extraída principalmente de los exoesqueletos de los crustáceos. La quitina se puede transformar en quitosano mediante procesos enzimáticos o procesos químicos. La ruta de transformación química es ampliamente usada y se llama desacetilación. Este polisacárido posee un carácter de polielectrolito catiónico natural en medio ácido con muy buenas aplicaciones tecnológicas (Renault, Sancey, Badot, & Crini, 2009). Estas propiedades hacen que el biopolímero sea bastante eficiente para usarse como floculante frente a contaminantes que tienen cargas superficiales negativas, además de ser biodegradable por su origen natural a partir de la quitina, no tóxico y presenta un comportamiento antimicrobiano debido a la carga positiva que presentan las cadenas moleculares del material frente a que la mayoría de bacterias presentan una carga negativa en su pared celular (J. P. Wang, Chen, Zhang, & Yu, 2008; Yang et al., 2014).

La presente monografía está enfocada a realizar una compilación de investigaciones sobre la aplicación del Quitosano en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos (Petrolera y/o Petroquímica). El motivo que lleva a realizar este trabajo es analizar y comparar los resultados obtenidos de estas investigaciones con el fin de dar a conocer el potencial de aplicación y efectividad que tiene el uso de este biomaterial en el tratamiento de efluentes contaminados, siendo así una alternativa natural y económica de remediación. Además, de reconocer el trabajo realizado en estas investigaciones que aportan al conocimiento y uso de este material en esta problemática. El objetivo principal del trabajo es evaluar el efecto del quitosano como una alternativa para la depuración de aguas residuales provenientes de la

industria de hidrocarburos. Esto se llevará a cabo por medio de una tabla donde se exponen las investigaciones y los valores de reducción de carga contaminante determinados de cada uno.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del quitosano como alternativa para la depuración de aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar las técnicas usadas para la depuración de aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos.
- Analizar las propiedades del quitosano como alternativa de depuración de aguas contaminadas.
- Indicar las aplicaciones del quitosano en el proceso de tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos.
- Evaluar la eficiencia del quitosano haciendo una comparativa de los resultados de las investigaciones.

4. ESTADO ACTUAL

4.1.1 Panorama del manejo de aguas de producción en las industrias del petróleo en Colombia

El agua destinada a las industrias del petróleo en Colombia se aprovecha y/o produce en las etapas de sondeo, producción, transporte y refinamiento, siendo la fase de producción el área que representa un consumo de agua correspondiente a un 91.72% del total usado. En esta fase de producción se incluyen actividades varias tales como: vertimientos industriales y domésticos, aguas de producción, reinyección para recobro mejorado y vertimientos a cuerpos de agua.(IDEAM, 2015).

El mayor volumen de agua que se produce en la industria del petróleo en Colombia es destinado a disposición subterránea (Disposal) equivalente a 58,2% y derramamientos superficiales con un 40,2%. En el año 2016, el volumen de agua destinado para Disposal tuvo un valor de 120,03 millones de metros cúbicos y para reinyección fue de 50,94 millones de metros cúbicos. En la figura siguiente se detalla el destino de estas aguas residuales que provienen de las industrias de hidrocarburos.

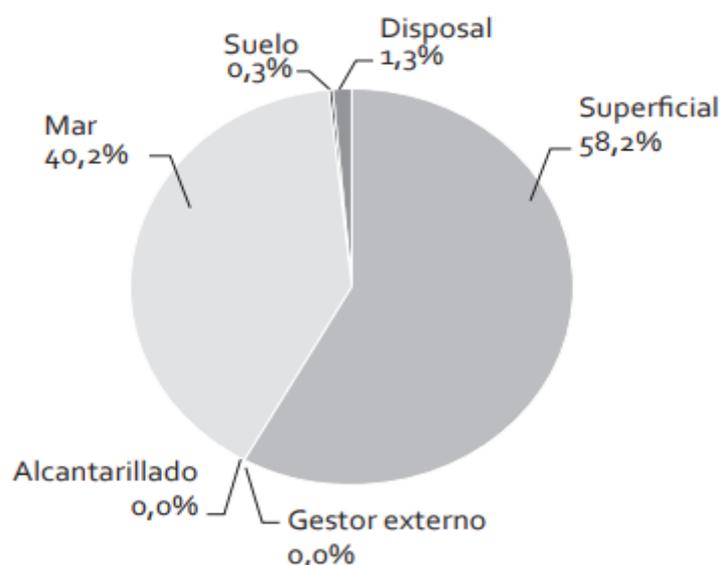


Ilustración 1. Distribución del volumen de aguas residuales por destino en Colombia.

Fuente: tomado de (Mesa, Orjuela, Ortega, & Sandoval, 2018).

A nivel de Colombia según el Estudio Nacional del Agua 2014(IDEAM, 2015), las franjas hidrográficas más influidas por DBO, DQO y sólidos suspendidos totales son: el Orinoco, el

rio Guatiquía en el Meta y toda la vertiente del Magdalena y el Cauca. El estudio mencionado anteriormente reporta que el 13% de la DBO total industrial se ve representada por los derivados del petróleo; el 27% de la DQO total industrial corresponde a emisiones de las industrias petroquímicas y el 11% de la carga total industrial de sólidos suspendidos totales provienen también de la industria petroquímica.

Una de las mayores preocupaciones de los vertimientos realizados, es la contaminación de las fuentes hídricas del país. En Colombia se destacan 5 fuentes principales que se muestran a continuación:

Tabla 1. Vertientes Colombianas y los ríos relacionados

Fuente: tomado de (Mesa et al., 2018).

Vertiente	Ríos relacionados
Caribe	Afluentes del río Magdalena: río Cauca, Cesar, San Jorge, Carare, Sogamoso, Lebrija, Saldaña, Bogotá, Negro, Sumapaz, Guarín, Lagunilla, La Miel, Malena y Nus.
Pacífico	San Juan, Patía, Baudó, Mira, Micay, Dagua, Anchicayá, Guapí, Iscuandé, Mataje.
Amazónico	Hoyas de los ríos Putumayo, Caquetá, Vaupés, Guainía, Apaporis, Caguán, Yari, Cahuinarí.
Orinoco	Arauca, Meta, Vichada, Guaviare, Inírida, Guayabero, Ariari, Casanare, Tomo, Cusiana, Tuparro, Guarrojo.
Catatumbo	Zulia, Sardinata, Táchira, Tarra, Cucutilla, San Miguel, Guarumito, Oro,

Estos son puntos críticos en donde se han concentrado los mayores esfuerzos ambientales en cuanto a su protección y preservación.

4.1.2 Tipo de aguas residuales en la industria de hidrocarburos.

Se denominan como aguas de procesos a aquellas que han estado en contacto con hidrocarburos en las unidades de transformación presentes en una planta. Las aguas generadas por estas unidades se clasifican de la siguiente manera:

- Aguas de desalación o desalinización.
- Aguas amargas o agrias.
- Aguas de drenado de tanques.
- Corrientes de soda gastada.
- Aguas de enfriamiento o refrigeración.
- Corrientes de purgas de condensado.
- Aguas crudas o sin tratamientos.
- Aguas residuales de laboratorios.
- Fugas.
- Aguas de enfriamiento externo de intercambiadores de calor.
- Aguas de servicio y de lluvias

4.1.2.1 Aguas de desalación o desalinización

El petróleo crudo contiene sales inorgánicas presentes como una solución emulsificada de sales en las cuales se presentan en su mayoría el cloruro de sodio, magnesio y calcio. El proceso de desalación se realiza añadiendo agua en proporciones de 6 a 15% con respecto al crudo para evitar los depósitos de sales y reducir los efectos de la corrosión en los equipos (IPIECA, 2010). Los efluentes de desalación contienen hidrocarburos, fenoles y sales minerales obtenidas en el proceso de refinación del petróleo, que como se menciona anteriormente, estas deben ser tratadas para que no causen daños a los equipos (tuberías, tanques, sistemas de bombeo, etc.) y problemas medioambientales.

4.1.2.2 Aguas amargas o agrias

Este tipo de efluentes son trazas resultantes de procesos de refinación o de tratamientos que contienen cantidades altas de amoníaco (NH_3), sulfuro de hidrógeno (H_2S), fenoles y probablemente cianuro de hidrógeno (HCN). Algunos de estos procesos que generan los

contaminantes mencionados anteriormente son (Addington, Fitz, Lunsford, Lyddon, & Mariana Siwek, 2011) :

- Destilación.
- Cracking catalítico.
- Alquilación.
- Desalador de crudo.
- Isomerización.
- Hidrotratamiento.

4.1.2.3 Aguas de drenado de tanques

El crudo que ingresa a las refinerías contiene grandes cantidades de agua y lodos presentes. Cuando este se almacena en grandes tanques de almacenamiento, permite el asentamiento de los lodos y que el agua presente caiga en la parte inferior de los tanques. Estas unidades de almacenamiento cuentan con un sistema de drenado en el cual se evacua el agua contenida en el petróleo crudo, la cual posteriormente es enviada a la sección de tratamiento de agua con trazas de hidrocarburos. Si esta última presenta un contenido de sólidos, se hace pasar por un tanque separador que separa los sólidos de las trazas de hidrocarburos presentes.

4.1.2.4 Corrientes de soda gastada

En los procesos de refinería se emplea la soda caustica que sirve como un componente químico para la remoción de impurezas. Cuando esta cumple su tarea de retirar las impurezas presentes pasa a denominarse como soda gastada. Esto se origina por la extracción de compuestos ácidos de corrientes de hidrocarburos que presentan un valor alto de demanda química de oxígeno (DQO) y el efluente resultante presenta valores altos de potencial de hidrogeno (pH); Estas propiedades lo clasifican como un subproducto peligroso que complica su manipulación y tratamiento (Sheu & Weng, 2001).

4.1.2.5 Aguas de enfriamiento o refrigeración

Generalmente estas aguas de enfriamiento no están en contacto directo con el petróleo, pero se usan grandes cantidades de agua principalmente en los procesos de destilación del crudo,

haciendo pasar y recircular grandes cantidades de agua, ya sea para enfriar o generar vapor de calentamiento.

4.1.2.6 Corrientes de purgas de condensado

Estos flujos se obtienen debido al retiro inmediato de los mismos a través de los sistemas de purga. Esto sucede cuando se busca la máxima transferencia de calor en el proceso que se lleve a cabo, debido a que un exceso de condensado en el equipo podría reducir la eficiencia y la vida útil del mismo. A veces es necesario retener el condensado para extraer una cantidad más de calor de este y ahorrar vapor(Spirax Sarco, 2010).

4.1.2.7 Aguas crudas o sin tratamiento

Las aguas crudas, también denominadas como brutas, son aquellas que no han recibido ningún tratamiento en específico que por lo general se encuentran en fuentes de cuerpos de aguas superficiales y subterráneas. Estas mismas al ser tratadas producen aguas residuales y lodos que deben ser atendidos en su momento(Bejarano, 2011).

4.1.2.8 Aguas residuales de laboratorios

Las refinerías grandes cuentan con sus propios laboratorios en donde se llevan a cabo análisis de muestras de hidrocarburos y de las aguas que se producen. Si los muestreos no se hacen con cuidado, estas pueden terminar en el sistema de alcantarillado que conlleva a la planta de tratamiento de agua residual, generando una mayor concentración de hidrocarburos y creando la necesidad de aplicar un proceso más riguroso para su tratamiento. Estas se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Muestras de aguas residuales producidas en la planta.
- Descargas de los sumideros.

4.1.2.9 Fugas

Las aguas destinadas para apagar incendios, las fugas producidas en los sistemas de agua bruta o de los sistemas de agua enfriamiento, terminan en los flujos de la planta de tratamiento de aguas.

4.1.2.10 Aguas de enfriamiento externo para intercambiadores de calor

Cuando la temperatura ambiente en el lugar donde se encuentra ubicada una planta de tratamiento es demasiado alta, puede que los intercambiadores de calor no funcionen de una manera adecuada y se hace necesario el empleo de grandes cantidades de agua limpia para poder refrigerar estos equipos, que al final del proceso terminan en la planta de tratamiento de agua residual.

4.1.2.11 Aguas de servicio y lluvias

Las escorrentías superficiales de los desagües de las áreas de servicio de una planta, recolectan aguas pluviales y de diversas actividades que probablemente estén contaminadas con petróleo crudo, compuestos químicos y productos derivados del petróleo que hayan sido derramados previamente (Shahryar Jafarinejad & Jiang, 2019).

4.1.3 Pautas de calidad y descarga de aguas residuales en la industria de hidrocarburos

Existe una compleja lista de contaminantes orgánicos e inorgánicos asociados con las aguas residuales producidas en este sector industrial. Parámetros de calidad que se tienen en cuenta tales como: aceite y grasas (O&G), contenido total de hidrocarburos (THC), índice total de hidrocarburos de petróleo (TPH), demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (TOC), nitrógeno amoniacal, nitrógeno total, sólidos suspendidos totales (TSS), sólidos disueltos totales (TDS). Se miden algunos metales en especial tales como cadmio (Cd), níquel (Ni), mercurio (Hg), plomo (Pb) y vanadio (V) (Ishak, Malakahmad, & Isa, 2012; Shahryar Jafarinejad, 2017; Mijaylova, 2011; Wojtanowicz, 2016).

La calidad de las corrientes de aguas residuales generadas en la industria de hidrocarburos depende de las cualidades del petróleo crudo tratado y de los procesos aplicados a este último. La tabla 2 mostrada a continuación resume el rango en el que se encuentran los valores típicos

de descarga de las aguas residuales en el mundo y los proporcionados también por el Grupo del Banco Mundial (WBG)(Shahryar Jafarinejad, 2017; WorldBankGroup, 2016)

Tabla 2. Lista de parámetros de calidad del agua comúnmente medidos en las aguas residuales de plantas de refinería y petroquímicas-pautas de descarga de efluentes del Grupo del Banco Mundial (WBG).

Fuente: Tomado de (Shahryar Jafarinejad & Jiang, 2019).

Parámetros	Valores típicos de las aguas residuales(mg/L)	Pautas del WBG (mg/L)
O&G	12,5-20223	10
DBO	90-685	30
DQO	300-600	125
TSS	28.9-950	30
Fenol	0.2-200	0.2
pH	6.7-10.8	6-9
Turbiedad	10.5-159.4 (NTU)	-
BTEX	1-100	-
Benceno	-	0.05
Benzopireno	-	0.05
Cianuro total	-	1
Cianuro libre	-	0.1
Metales pesados	0.01-100	-
Cromo total	-	0.5
Cromo hexavalente	-	0.05
Cobre	-	0.5
Hierro	-	3
Plomo	-	0.1
Níquel	-	0.5
Mercurio	-	0.03
Arsénico	-	0.1
Vanadio	-	1
Nitrógeno total	-	10
Fosforo total	-	2

Sulfuro	-	0.2
Temperatura	-	< 3 en el borde de la mezcla

4.1.4 Tecnologías empleadas en las plantas PTAR para refinerías y plantas petroquímicas

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) actuales comparten semejanzas en cuanto al diseño de las PTAR municipales. En estas van incluidos los procesos de tratamiento unitario que son: tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario.

Una PTAR que trata aguas residuales provenientes de la industria de hidrocarburos, en su tratamiento primario se ejecutan 2 etapas que son: Una separación primera de aceite y agua seguido de una separación secundaria de los mismos mencionados anteriormente. Algunas tecnologías aplicadas usualmente en la separación primaria son: El separador del Instituto Americano del Petróleo (API), separador del interceptor de placas corrugadas (CPI), separador del interceptor de placas paralelas (PPI), separador del interceptor de placas inclinadas (TPI), hidrociclones, tanques de amortiguación o equalización. Las tecnologías aplicadas en la separación secundaria incluyen características similares a la primaria; algunas de estas son: flotación por aire disuelto (DAF), flotación por gas disuelto (DGF), flotación por aire inducida (IAF), flotación por gas inducido (IGF)(Engineering, 2009; European Commission, 2015; Farid Benyahia et al., 2006). En la tabla 3 se presentan tecnologías empleadas en el tratamiento primario de aguas residuales de refinerías y plantas petroquímicas en varios lugares del mundo.

Tabla 3. Tecnologías y configuraciones aplicadas en diferentes PTAR en todo el mundo

Fuente: Tomado y modificado de (Shahryar Jafarinejad & Jiang, 2019)

Empresa/ubicación	Tratamiento de aguas residuales	Tratamiento de lodos	Propósito del efluente	Referencia
Refinería de Barrancabermeja-Colombia	Coagulación-floculación. API.	Deshidratación gravitacional y térmica.	Descarga superficial o reciclaje.	(Echeverría, Monsalve, & Vidales, 2002)

	<p>Cuenca de ecualización. Estanque de flotación.</p> <p>Estanque de oxidación y sedimentación.</p> <p>Estanque de neutralización.</p> <p>Estanque de eliminación de fenol biológico</p>	<p>Biodegradación y disposición final.</p> <p>Inyección de polímero</p>		
Refinería PEMEX-México	<p>API.</p> <p>DAF.</p> <p>Ultra filtración de fibra hueca.</p> <p>Membranas de osmosis inversas (RO).</p> <p>Lodos activos.</p>	-	RO penetra en la refinería para su reutilización y rechazar la descarga	(Peeters, Hotel, & Arabia, 2005)
Una refinería mexicana	<p>Sumideros</p> <p>Ecualización</p>		Descargas a cuerpos de agua	

	API CPI DAF Sedimentación Cloración	-	superficiales, riego y extinción de incendios	(Isabella & Pérez, 2015)
Refinería Chevron-Canadá	API DAF Clarificador Biofiltros Biorreactor de lodos Aireación con ecualización.	-	Sistema de alcantarillado de Vancouver para tratamiento adicional	(Sarathy, Hoy, & Duff, 2002)
Refinería de Oporto-Portugal	API Coagulación Flotación (DAF) Cloración Clarificación	Espesamiento por gravedad. Clarificación y disposición final.	Descargar en el mar o reutilización de agua en la refinería	(Santos et al., 2015)
	Separadores API		Descarga	

<p>Refinería Dora (Bagdad, Iraq)</p>	<p>Tanque químico</p> <p>DAF</p> <p>Tanque de aireación</p> <p>Clarificador secundario.</p> <p>Cloración</p>	<p>Espesamiento de lodos</p> <p>Tratamiento de lodos con CaO, O₂ y vapor.</p>		<p>(Al-Suhaili & Abed, 2008)</p>
<p>Refinería de Teherán (Irán)</p>	<p>API</p> <p>Cuenca de evaporación.</p> <p>Adición química</p> <p>Flotación</p> <p>Unidad de tratamiento biológico.</p> <p>Clarificador</p> <p>Cloración</p> <p>Filtración en lecho profundo.</p>	<p>Lodos provenientes de la unidad de filtración a la cuenca de lodos.</p> <p>Lodos de la unidad de tratamiento biológico al tratamiento de lodos, evaporación y/o vertedero.</p>	<p>Descarga</p>	<p>(Manouchehr & Mishana, 2008)</p>

En las operaciones de tratamiento secundario realizadas en estas plantas PTAR, se llevan a cabo actividades microbianas principalmente en reactores biológicos, que consumen o degradan el aceite disuelto restante y contaminantes orgánicos provenientes del tratamiento primario. Estos últimos mencionados se oxidan en productos finales como CO₂, H₂O y CH₄ bajo condiciones aeróbicas, anaeróbicas o facultativas (Ishak et al., 2012; S Jafarinejad, 2017). Algunas tecnologías empleadas en estos procesos de tratamiento secundario son: proceso de lodos activados (ASP), proceso de tratamiento de carbón activado en polvo (PACT), reactores de secuenciación por lotes (SBR), biorreactor de tanque agitado continuo (CSTB), biorreactores de membrana (MBR). En aquellas operaciones que sean de menor escala se emplean procesos como filtros de goteo (TF), biorreactor de lecho fluidizado (FBB) y el contactor de biológico rotativo (RBC) (Environmental Protection Agency, 1997; Jafarinejad S., 2017; S Jafarinejad, 2017). En la tabla 4 se observa la eficiencia de varios sistemas biológicos en varias instalaciones del mundo para tratar los efluentes de aguas residuales.

Tabla 4. Eficiencia de diferentes sistemas biológicos en varias instalaciones del mundo

Fuente: Tomado y modificado de (Shahryar Jafarinejad & Jiang, 2019).

Proceso	eficiencia	Referencias
SBR	BP refinery Ltd, utilizo tecnología SBR: Empleando un TRH de 36 hr y un TRS de 30 días, la DQO total en aguas de refinería se redujo a 50-150 ppm	(Hudson et al., 2001; Shariati, Bonakdarpour, Zare, & Ashtiani, 2011)
Lodo activado	88-95% de reducción de DBO y 98-99% de eliminación de fenol en aguas de refinería; 95-97% de eliminación de DBO para aguas petroquímicas	(Response, 2006)
Laguna aireada	De acuerdo con Pombo et al, los rendimientos de eliminación pueden estar entre 80%-90% para TSS,	(Pombo, Magrini, & Szklo, 2011)

	65%-80% para DQO y 50%-95% para DBO	
PACT	Las remociones de DQO, DBO y O&G para aguas de refinería fueron 79.05%-95.07%-95.27% respectivamente. La DBO y DQO soluble junto a O&G para aguas petroquímicas fueron menores a 30-135-5 ppm respectivamente	(Shahryar Jafarinejad, 2017; Meidl, 1997)

Los procesos de tratamiento terciario tiene lugar aguas abajo del tratamiento secundario, se llevan a cabo tradicionalmente procesos como filtración de arena, filtración de carbón activado u oxidación química (Farid Benyahia et al., 2006; Goldblatt, Gucciardi, Huban, Vasconcellos, & Liao, 2014; IPIECA, 2010). Las tecnologías recientes más empleadas en este punto son las de separación por membranas, ultrafiltración (UF) y osmosis inversa (RO). Se proponen otras tecnologías avanzadas para aplicaciones a pequeña escala, tales como intercambio iónico, electrodiálisis (DE) y electrodiálisis regresiva (EDR). Estos procesos avanzados no son empleados en la mayoría de las PTAR de plantas de refinería y petroquímicas debido a la complejidad de sus procesos.

4.1.5 Configuraciones y diseños de plantas PTAR en refinerías y plantas petroquímicas

En la figura 2 mostrada a continuación, representa un sistema de una planta PTAR típica en las que se incluye la ecualización, la separación primaria y secundaria de aceite/agua, un tratamiento biológico seguido de una clarificación biológica secundaria, un tratamiento terciario seguido de un manejo de sólidos (Shahryar Jafarinejad, 2017; Schultz Tom, 2006; Siemens, 2010).

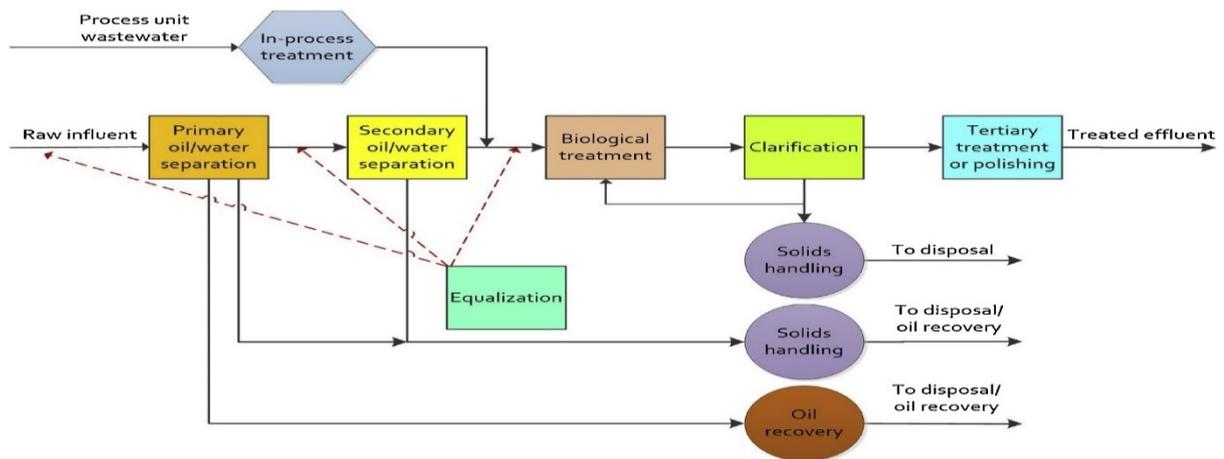


Ilustración 2. Sistema de tratamiento de aguas residuales típico para aguas de refinería y petroquímicas.

Fuente: tomado de (Shahryar Jafarinejad & Jiang, 2019)

El sistema de ecuilización se usa para suavizar las fluctuaciones en el flujo y la composición del agua residual con el fin de minimizar el efecto de la carga contaminante en los procesos aguas abajo después del proceso de ecuilización. La ecuilización de una corriente ayuda a reducir los tamaños de los equipos aguas abajo y el costo de las PTAR en general.

El procedimiento de ecuilización puede ubicarse aguas arriba del proceso de tratamiento primario (separadores API) y secundario de separación de aceite/agua (DAF/IAF)), o también se puede ubicar aguas abajo del proceso secundario de separación de aceite/agua como se ilustra en la figura 1 antes mencionada. Si el proceso de ecuilización se ubica aguas arriba de los separadores API, se deben emplear tuberías, bombas y controles para evitar la aglomeración de aceites libres y sólidos en estos equipos. Las unidades de ecuilización deben limpiarse una o dos veces al año, dependiendo del contenido de aceite y sólidos presentes en las aguas que intervengan (IPIECA, 2010; Shahryar Jafarinejad, 2017).

Existe también un diseño de planta PTAR en donde se da el caso de la segregación de las aguas residuales. Este diseño es beneficioso para mejorar la eficiencia del tratamiento y que permite la reutilización del agua tratada y se ilustra en la figura 3 mostrada a continuación.

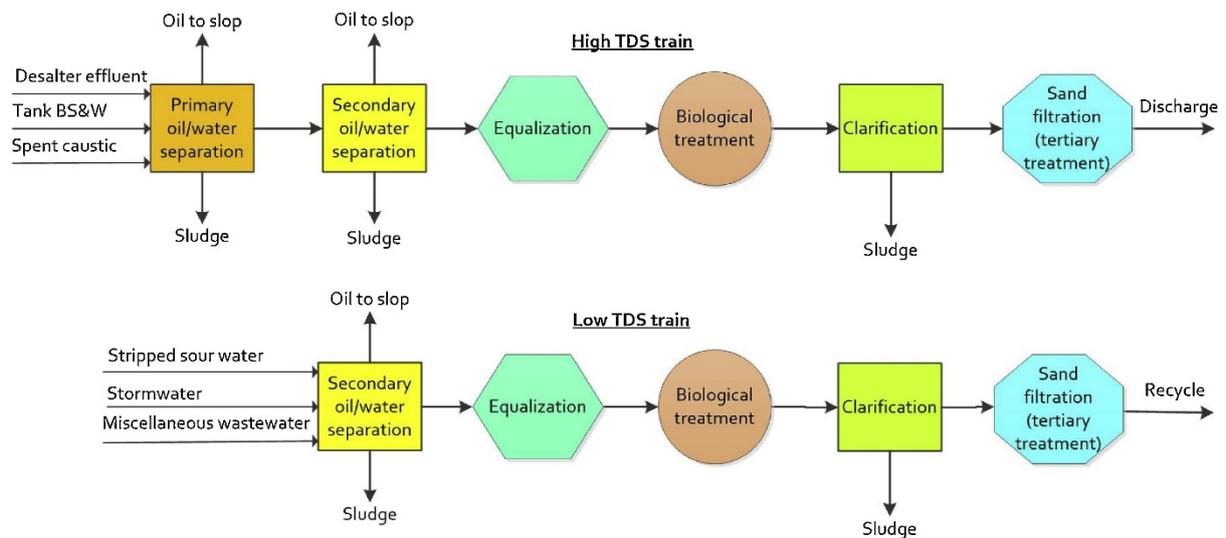


Ilustración 3. Sistema de tratamiento de aguas residuales segregado.

Fuente: tomado de (Shahryar Jafarinejad & Jiang, 2019).

Este tipo de sistemas es utilizado en zonas donde se presente escasez de agua y es no se practica comúnmente. La segregación de las aguas residuales se basa en el contenido total de sólidos disueltos (TDS) que se pueden separar en:

1. Aguas con un contenido bajo de TDS (aquí se incluyen las aguas agrias, pluviales y residuales diversas).
2. Aguas con un alto contenido de TDS (aquí se incluyen efluentes de las unidades de desalación, sedimento y agua de los fondos de los tanques, y corrientes causticas gastadas)

La figura 3 mostrada anteriormente incluye 2 tipos de trenes, que representan el procedimiento a aplicar según el contenido de TDS en las aguas residuales. Ambos trenes presentan las mismas unidades de operación, exceptuando el proceso de separación primaria de aceite/agua en el tren de bajo contenido de TDS, en este punto no se incluye un separador API debido a la baja cantidad de sólidos en suspensión presente en el cuerpo de agua.

4.1.6 Aspectos del biopolímero quitosano

El quitosano es un polisacárido versátil que se encuentra distribuido en una gran proporción en la naturaleza (es el segundo polímero más abundante que se encuentra en la naturaleza seguido de la celulosa) y se produce por la desacetilación alcalina de la quitina.

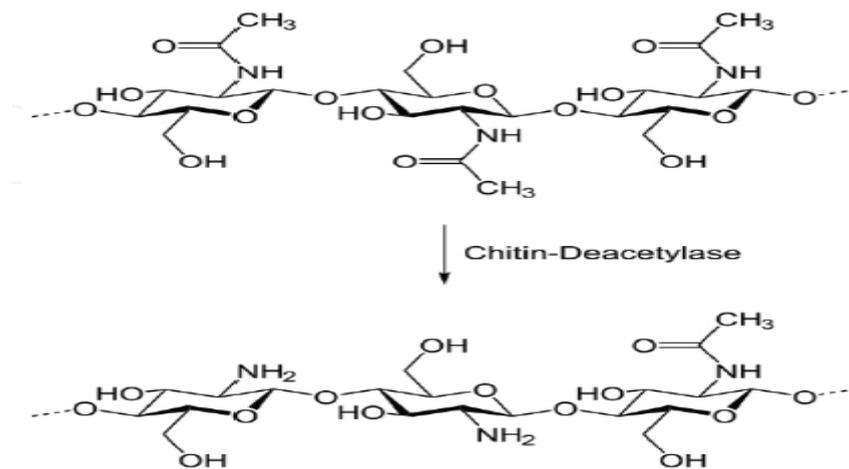


Ilustración 4. Estructura química de la quitina (superior) y el quitosano (inferior)

Fuente: tomado de (-Galvan et al., 2016).

Se encuentran muchos estudios de investigación que resaltan la importancia de este material aplicado como un biosorbente para eliminar contaminantes presentes en las aguas residuales. Otros estudios han demostrado que este biomaterial se puede aplicar como agente de coagulación/floculación en cuerpos de aguas residuales que se encuentren contaminadas (Ali, 2013; Zha, Li, & Chang, 2008), en adsorción de metales pesados o metaloides como: Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cr(III) (Tran, Tran, & Nguyen, 2010; Wan, Kan, Rogel, & Dalida, 2010; L. Wang et al., 2010), y otros contaminantes orgánicos como pesticidas organoclorados, impurezas oleosas y grasas. Para formar compuestos de quitosano, últimamente se han estado empleando materiales como montmorillonita, poliuretano, alginato de sodio, alcohol polivinílico, celulosa, magnetita, arena, fibras de algodón, perlita y alúmina cerámica, fosfonio y silsesquioxano (-Galvan et al., 2016; Kucuk & Urucu, 2019; Sessarego, Rodrigues, Xiao, Lu, & Hill, 2019).

Las formas más comunes de modificar el quitosano actualmente son mezcla, copolimerización por injerto y el curado. Los tipos de reformado del quitosano se establecen de 2 formas: modificaciones físicas y químicas. Las modificaciones físicas se llevan a cabo mezclando de forma física por lo menos 2 polímeros con el fin de crear un nuevo material con diferentes propiedades físicas (biológicas, químicas, estructurales, morfológicas). Las modificaciones químicas se llevan a cabo mediante la implementación de grupos funcionales en la estructura de este biopolímero; las técnicas de reformado químico más comunes son: modificación con fotosensibilizador y carboximetilación (Aizat & Aziz, 2018).

4.1.6.1 Propiedades y características del quitosano

El quitosano se destaca en varios campos por poseer las siguientes propiedades: No tóxico, biodegradable, recurso renovable, es un polímero ecológicamente aceptable, presenta propiedades antimicrobianas (bacterias, virus u hongos), favorece la formación de sales con ácidos inorgánicos y orgánicos, capacidad para formar enlaces de hidrógeno intermolecularmente, capacidad de encapsulamiento, eliminación de contaminantes.

El quitosano posee características intrínsecas que lo convierten principalmente en un buen material para su uso como coagulante/floculante para la eliminación de contaminantes en estado disuelto (No & Meyers, 2000). Este posee una alta densidad de carga catiónica, largas cadenas poliméricas, puentes de agregados y precipitación en condiciones de pH neutro o alcalino.

Sus usos están justificados principalmente por 2 ventajas que posee: en primer lugar, su no toxicidad y biodegradabilidad; en segundo lugar, presenta un comportamiento de quelación excelente. Sus propiedades fisicoquímicas (que dependen del grado de desacetilación de la quitina) lo hacen muy eficiente en la interacción con diversos contaminantes, incluidos partículas y sustancias disueltas.

El quitosano es eficiente en agua fría y en concentraciones más bajas que las sales metálicas, no deja rastro de metales residuales que puedan causar problemas de contaminación posteriores, además de que las bajas concentraciones de este polímero reducen el volumen de lodos producidos a comparación del alumbre; El aumento del tamaño de los flóculos favorece las velocidades de sedimentación, reduciendo los tiempos de sedimentación. Hay que tener en cuenta un factor importante y es que la variabilidad y la heterogeneidad del biopolímero quitosano depende de la calidad de la quitina empleada para producir este material, afectando así sus propiedades de coagulación/floculación, por esto es necesario que cada quitosano producido se caracterice según el grado de desacetilación, peso del polímero y cristalinidad ya que afectan sus propiedades fisicoquímicas (Solubilidad, viscosidad) (Renault et al., 2009).

4.1.6.2 Compuestos de quitosano en el tratamiento de aguas residuales

Debido a que el quitosano es muy sensible al pH, formando gel o se disuelve dependiendo del valor del pH del medio, es necesario emplear reactivos de reticulación como el glioxal, formaldehído, glutaraldehído e isocianatos con el fin de mejorar su rendimiento como adsorbente. Este proceso de reticulación vuelve estable al biopolímero en soluciones ácidas

volviéndolo insoluble, mejorando sus propiedades mecánicas (Chiou, Ho, & Li, 2004; Gupta, Chauhan, & Sankararamkrishnan, 2009).

Últimamente, los compuestos de partículas metálicas combinadas con quitosano se han estudiado ampliamente cada vez más como un adsorbente alternativo empleado en el tratamiento de aguas, esto se debe a la presencia de grupos amino (-NH₂) e hidroxilos (OH) en la estructura del quitosano que sirven como sitios activos para la adsorción de iones metálicos (ver figura 4), que conducen al fenómeno de quimisorción; La adsorción de estos iones metálicos se da por medio de 2 mecanismos: El primero es por la quelación de los cationes metálicos en los grupos amino en soluciones casi neutras y el segundo es por atracción electrostática de los aniones metálicos en grupos amino protonados (soluciones ácidas). Se menciona el uso de metales, óxidos metálicos, magnetita y bimetálicos para poder adsorber metales pesados y colorantes de los cuerpos de agua contaminados (Moradi Dehaghi, Rahmanifar, Moradi, & Azar, 2014; Sureshkumar, Kiruba Daniel, Ruckmani, & Sivakumar, 2016; Thakre et al., 2010; Zainal, Hui, Hussein, Abdullah, & Hamadneh, 2009)

Un ejemplo de estos compuestos se comenta en el estudio de fabricación de una tira de nanocompuestos de quitosano-magnetita para eliminar el cromo (Sureshkumar et al., 2016), han sintetizado nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) por medio de coprecipitación las cuales se mezclaron con una solución de quitosano para formar nanocompuestos heterogéneos. La afinidad del nanocompuesto se evaluó utilizando una solución de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), estas pruebas de adsorción se realizaron utilizando tiras híbridas de este nanocompuesto en diferentes lapsos de tiempo determinados, como se observa en la figura 4.

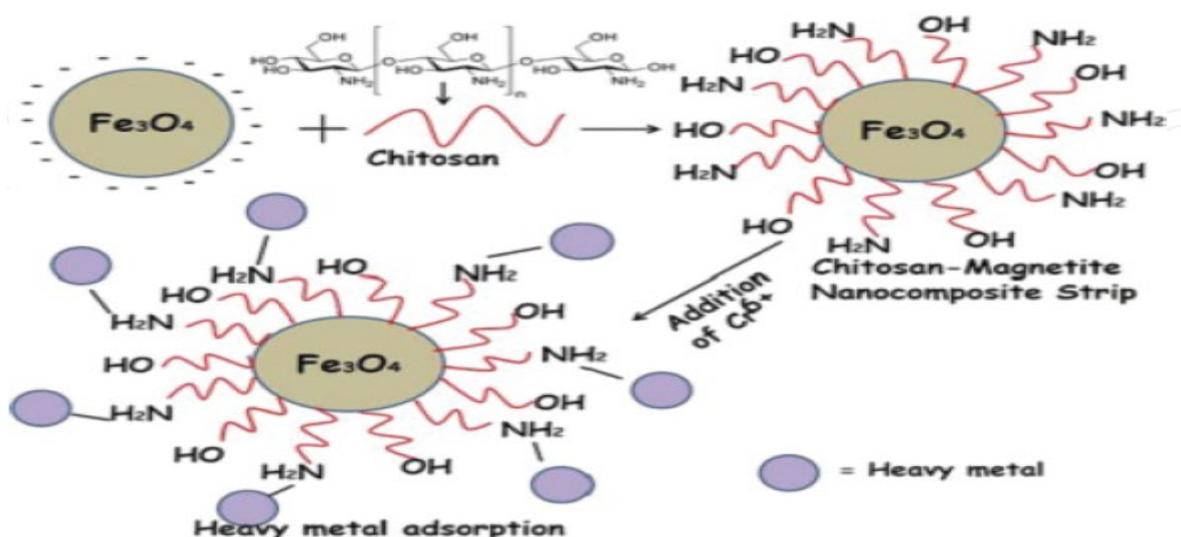


Ilustración 5. Representación esquemática del mecanismo de remoción de iones de cromo por el nanocompuesto de quitosano-magnetita.

Fuente: tomado de (-Galvan et al., 2016).

La eficiencia de remoción de cromo usando solo una tira de quitosano es del 29,39%, mientras que aquella que aplicando el nanocompuesto que presenta varias tiras de este polímero, se obtuvo un valor de 92,33%. En base a estos resultados, se demuestra que este material heterogéneo es eficiente en la remoción del cromo.

4.1.7 Investigaciones enfocadas en la aplicación del quitosano en aguas residuales de la industria de hidrocarburos

4.1.7.1 Internacionales

Título: Aplicación de quitosano como biocoagulante en aguas residuales contaminadas con hidrocarburos (Chitosan application as a biocoagulant in wastewater contaminated with hydrocarbons).

Un artículo realizado en Ecuador en donde se utilizó el exoesqueleto de la cola de camarón (*Litopenaeus vannamei*) para producir quitosano y aplicar a su vez este último como biocoagulante a una muestra de agua residual contaminada con hidrocarburos por medio de una prueba de jarras, demostró resultados positivos en la reducción de parámetros del agua contaminada tales como: reducción de la turbidez, demanda química de oxígeno, color e hidrocarburos totales del petróleo, en un 98.19%-78.17%-91.45%-99.09% respectivamente (Álava, 2015).

Título: Biodegradación de efluentes contaminados con gasóleo y gasolina utilizando quitosano como coagulante natural en un proceso continuo.

Un estudio realizado en Brasil evaluó los efectos de la aireación (constante, discontinuo y sin aireación), el tiempo de retención hidráulica (entre 2, 3 y 4 días) en un proceso continuo con reciclaje celular utilizando quitosano como biocoagulante para la biodegradación de hidrocarburos presentes en un efluente contaminado con gasolina y gasóleo, demostró valores positivos en la reducción de la turbidez e hidrocarburos totales del petróleo usando un sistema continuo de aireación, correspondientes a un valor de 95% y 75%-94% respectivamente. El uso del quitosano solubilizado en ácido clorhídrico muestra ser efectivo en estos procesos, ya que

después de un periodo de 30 días no hay cambios en las eficiencias promedio de reducción de demanda química de oxígeno e hidrocarburos totales del petróleo(De Oliveira, Cardoso, Vieira, Vieira, & Cardoso, 2016).

Título: Microesferas de quitosano aplicadas para la eliminación de petróleo del agua producida en la industria petrolera.

Un estudio realizado en Brasil evaluó la efectividad del uso de microesferas de quitosano con trifosfato de sodio para el tratamiento de aguas que contengan petróleo crudo. Las microesferas fueron empaquetadas en columnas de tratamiento y por medio de un fluorímetro se mide la diferencia de concentración del aceite antes y después de pasar de la columna. Las microesferas presentaron una efectividad de más del 90% para la eliminación del crudo presente en las muestras de agua dispuestas inicialmente(Da Silva Grem, Lima, Carneiro, De Carvalho Queirós, & Mansur, 2013).

Título: Tratamiento del agua oleosa producida (OPW) utilizando mezclas coagulantes.

Un artículo realizado por el instituto egipcio de investigación del petróleo, evaluó la efectividad de la aplicación del quitosano como coagulante junto a otros coagulantes como la carboximetilcelulosa y el sulfato de aluminio en muestras de aguas oleosas que se producen antes del proceso de inyección en los depósitos de petróleo. Los ensayos de adsorción realizados se llevaron a cabo en modo intermitente, teniendo en cuenta los efectos del pH, la cantidad de adsorbente, las dosis de los coagulantes en la mezcla y el tiempo de contacto. Se demostró que el quitosano solo, alcanzo efectividades del 96.35% a un pH de 4 y del 59% a un pH de 9 con respecto a la eliminación del aceite. La combinación de quitosano y carboximetilcelulosa en una proporción 90/10, proporciona una eficiencia de eliminación del óleo de 99%, a diferencia de la combinación de quitosano con sulfato de aluminio en una proporción 80/20, en la cual se obtuvo una eficiencia de eliminación del 85%, 14% menor a la primera combinación(Hosny et al., 2016).

Título: Clarificación optima de aguas residuales oleosas emulsionadas utilizando un biopolímero de surfactante/quitosano.

Una publicación realizada por la Universidad Nacional de la Plata (Argentina), llevo a cabo un estudio de coagulación/floculación utilizando emulsiones de aceite/agua. Para este propósito utilizaron petróleo crudo de la Patagonia Argentina, agua destilada, dodecil sulfato de sodio (SDS). El proceso de coagulación/floculación ocurre en menos de 3 horas obteniéndose valores de turbidez residual menores a 11%, el 70% del volumen total se aclaró con una eliminación total de hidrocarburos (TPH) del 98,61% y una reducción de la demanda química de oxígeno de 70,6%(Pérez-Calderón, Santos, & Zaritzky, 2018).

Título: Adsorción de contaminantes de las aguas residuales de biodiesel utilizando copos de quitosano.

Una publicación de la Universidad de Chulalongkorn (Tailandia) con el fin de evaluar la posibilidad de utilizar copos de quitosano comercial como un adsorbente para la eliminación de trazas contaminantes de las aguas residuales de biodiesel. Bajo condiciones óptimas determinadas (tiempo de adsorción de 3 horas, pH inicial del agua residual de 4, concentración de quitosano de 3,5 g/L agitado a 300 rpm), la capacidad de adsorción de contaminantes se cuantifico en parámetros tales como DBO, DQO y O&G obteniéndose valores de remoción de 76%-90%-67% respectivamente. Para los sólidos disueltos totales (TDS) y solidos suspendidos totales se obtuvo una reducción del 81% y 89,7% respectivamente(Pitakpoolsil & Hunsom, 2013).

Título: Tratamiento eficiente de aguas residuales oleosas emulsionadas mediante el uso de floculante anfipático a base de quitosano

Una publicación de la Universidad Hangzhou Dianzi (China) sintetizo una serie de floculantes a base de quitosano usando PAM o PDBC. Estos floculantes se usaron posteriormente para flocular gotas de aceite de aguas residuales emulsionadas. El floculante a base de quitosano combinado con PDBC mostro un mejor rendimiento en el proceso de floculación obteniendo una porcentaje de remoción de turbidez y O&G superior al 98%, el porcentaje de eliminación de DQO corresponde a 82,1% y la de TSS a 95,1%(Lü, Luo, Qi, Zhang, & Zhao, 2019).

5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Tabla 5. Resultados investigaciones mencionadas en el apartado 4.1.7

#	Forma de aplicación	% de reducción reportado	Referencia
1	Biocoagulante	Turbidez: 98,19%. DQO: 78,17%. Color: 91,45%. TPH: 99,09%.	(Álava, 2015)
2	Biocoagulante	Turbidez: 95%. TPH: Tanque de reacción (75%)- Sobrenadante (94%). DQO: Tanque de reacción (77%)- Sobrenadante (95%). VSS: aprox 86%.	(De Oliveira et al., 2016)
3	Adsorbente en forma de microesferas	O&G: 90%.	(Da Silva Grem et al., 2013)
4	Coagulante (mezclas)	O&G, turbidez, TSS: 99% usando quitosano/CMC y 85% con quitosano/Al ₂ (SO ₄) ₃ .	(Hosny et al., 2016)
5	Coagulante (mezcla con SDS)	RT: <11%. DQO: 70,6%. TPH: 98,61%.	(Pérez-Calderón et al., 2018)
6	Adsorbente en forma de copos	O&G: 67%. DBO: 76%. DQO: 90%.	(Pitakpoolsil & Hunsom, 2013)
7	Coagulante (mezcla con CPAM)	Turbidez: mayor a 98%. O&G: mayor a 98%. DQO: 81,1%. TSS: 95,1%.	(Lü et al., 2019)

Tabla 6. Descripción y condiciones manejadas en las investigaciones del apartado 4.1.7

#	Grado de desacetilación del quitosano	Descripción del proceso	Referencia
1	87,18%-93,72%	La aplicación del quitosano se llevó a cabo en un test de jarras a pH 5,5, con una dosis de 2 mg/L con agitación rápida	(Álava, 2015)
2	-	Se uso un proceso continuo con reciclaje celular, con TRH de 2, 3 y 4 días, evaluando los efectos de la aireación constante, intermitente y con falta de aireación	(De Oliveira et al., 2016)
3	93,73%	Se prepararon microesferas de quitosano reticuladas con STP, las cuales se empaquetaron en una columna de tratamiento en la cual se hizo pasar flujos de 3 y 7 mL de agua aceitosa.	(Da Silva Grem et al., 2013)
4	-	Se prepara un coagulante a base de quitosano-CMC y quitosano- $Al_2(SO_4)_3$, el pH se trabajó sobre 4, se realizó una prueba de jarras convencional para adsorber las gotas de una muestra de agua/aceite.	(Hosny et al., 2016)
5	82,9%	Los estudios de coagulación/floculación se llevaron a cabo con emulsiones de aceite formadas por petróleo crudo, agua destilada y SDS, añadiendo copos de quitosano a varias muestras sometidas a agitación por 12 h, 20°C y pH<7.	(Pérez-Calderón et al., 2018)
6	93%	El proceso de tratamiento del agua residual se realizó en un matraz cónico mediante la adición de copos de quitosano asistida con agitación (300 rpm), pH igual a 4, dosis de	(Pitakpoolsil & Hunsom, 2013)

		quitosano de 3,5 g/L, y un tiempo de adsorción de 3 horas.	
7	95%	Se realizo una copolimerización de injerto al quitosano con monómero de vinilo, posteriormente aplicado a muestras de aguas residuales oleosas mediante la técnica de floculación. Las muestras se agitaron durante 0,5 min asistido con agitador magnético a 180 rpm, luego a velocidad lenta de 80 rpm por 10 min y reposo inactivo durante 30 min, con una dosis optima de floculante de 40 mg/L a valores de pH entre 4-7.	(Lü et al., 2019)

1. El pH es un parámetro influyente en la mayoría de los trabajos mencionados. Esto demuestra que el quitosano (sea solo o combinado) presenta rendimientos excelentes bajo condiciones acidas ($\text{pH} < 7$).
2. La proporción de un sistema de agitación en un proceso y el manejo de los tiempos de retención en las unidades favorece el contacto entre el material aplicado y las muestras que se quieren acondicionar, obteniéndose mejores resultados.
3. Las eficiencias de las remociones de turbidez son mayores al 89%, las de DQO al 77%, las de TPH al 75%, O&G al 67%, TSS al 95%.
4. La aplicación del coagulante a base de quitosano/CMC presenta las eficiencias más altas de remoción en cuanto a O&G, TSS y turbidez.
5. Los grados de desacetilación de los quitosanos empleados en los diferentes estudios es superior al 82%, lo cual garantiza una buena presencia de grupos amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$) que favorece la depuración de las aguas aceitosas.

6. CONCLUSIONES

- La facilidad que tiene el quitosano de ser modificado con otros materiales o sustancias químicas, lo convierte en un material muy versátil para su uso en el tratamiento de aguas residuales provenientes de las industrias de hidrocarburos, ya sea solo o combinado con otro material, este presenta buenos resultados en cuanto a la reducción de los parámetros de calidad que se miden generalmente a estos flujos de agua.
- La industria de hidrocarburos dispone de un complejo listado de tecnologías que pueden ser aplicadas a las plantas PTAR de sus instalaciones, permitiendo la selección del tratamiento más favorable dependiendo del tipo de agua a acondicionar.
- El quitosano debido a sus propiedades, es un material altamente atractivo que puede ser aplicado en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Estas propiedades lo convierten en un coagulante/floculante y/o adsorbente natural económico gracias a su fácil adquisición y que no conlleva a generar trazas de contaminación al final de un proceso.
- El rendimiento del quitosano en un proceso depende principalmente de las propiedades de este material (como el grado de desacetilación, viscosidad, morfología y el origen de la quitina empleado para su obtención), y de las condiciones bajo las que se opera, siendo el pH un parámetro principal a manejar debido a su influencia en el grado de eliminación de ciertos contaminantes que se encuentran en las aguas de producción provenientes de estas instalaciones.
- La facilidad que tiene el quitosano de ser aplicado en una gran cantidad de procesos de tratamiento de aguas residuales y las propiedades beneficiosas que conlleva, lo convierte en una alternativa de uso en la depuración de estas aguas de producción generadas en este sector industrial.
- La compleja lista de tecnologías existentes que pueden ser aplicadas en una planta PTAR, se ven beneficiadas con la implementación del quitosano en sus sistemas de tratamiento, ya que contribuye en la reducción de costos de operación, no genera

impactos ambientales en su uso y bajo las condiciones óptimas, se obtienen resultados favorables.

7. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

- Para futuros trabajos, analizar y explicar detalladamente los mecánicos de coagulación/floculación y adsorción del quitosano en los procesos de tratamiento de aguas de producción provenientes de las industrias de hidrocarburos.
- Para trabajos futuros, mencionar y explicar estudios donde se trabajen compuestos a base de quitosano y la forma de interacción en la eliminación de iones característicos y otras sustancias contaminantes que se puedan presentar en las aguas residuales generadas en la industria de hidrocarburos.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Galvan, R., F., Barranco, V., Galvan, J. C., Batlle, Sebastian FeliuFajardo, S., & García. (2016). Applications of Chitosan in Wastewater Treatment. *Intech, i(tourism)*, 13.
- Addington, L., Fitz, C., Lunsford, K., Lyddon, L., & Mariana Siwek, I. (2011). Sour Water: Where it comes from and how to handle it. *Digital Refining Processing, Operatin and Maintenance*.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2016). Resúmenes de Salud Pública- Aluminio (Aluminum). Retrieved from ATSDR website: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs22.html
- Aizat, M. A., & Aziz, F. (2018). 12 -Chitosan Nanocomposite Application in Wastewater Treatments. In *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications*. Elsevier Inc.
- Al-Suhaili, R. H., & Abed, M. A. (2008). Evaluation of the Performance of. *Enviromental Engineering Department, 14(4)*, 19172–19180.
- Álava, J. M. (2015). *Aplicación de quitosano como biocoagulante en aguas residuales contaminadas con hidrocarburos (Chitosan application as a biocoagulant in wastewater contaminated with hydrocarbons)*. 52–64.
- Ali, Z. M. (2013). Extraction and Characterization of Chitosan from Indian Prawn (*Fenneropenaeus Indicus*) and its Applications on Waste Water Treatment of Local Ghee Industry. *IOSR Journal of Engineering, 3(10)*, 28–37.
- Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona Gallo, S. A. (2015). Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales. *Dyna, 82(191)*, 118–126.
- Bejarano, J. S. (2011). Aprovechamiento de la energía cinética del agua bruta en su llegada a las ETAP. *Tecnologia Del Agua, 31(331)*, 40–46.
- Chiou, M. S., Ho, P. Y., & Li, H. Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using

chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 60(1), 69–84.

Da Silva Grem, I. C., Lima, B. N. B., Carneiro, W. F., De Carvalho Queirós, Y. G., & Mansur, C. R. E. (2013). Chitosan microspheres applied for removal of oil from produced water in the oil industry. *Polimeros*, 23(6), 705–711.

De Oliveira, T. V., Cardoso, S. L., Vieira, R. B., Vieira, P. A., & Cardoso, V. L. (2016). Biodegradation of effluent contaminated with diesel oil and gasoline using chitosan as a natural coagulant in a continuous process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(4), 863–869.

Echeverría, V., Monsalve, G., & Vidales, H. (2002). Continuous treatment of oily sludge at colombian refineries. *CT and F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(3), 61–70.

Engineering, C. (2009). *Ecology of nitrification in oil refinery wastewater treatment systems Ivana Regina Couto de Brito*. (October).

Environmental Protection Agency, I. (1997). Wastewater Treatment Manuals. *Management*, 13.

European Commission. (2015). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas*.

Farid Benyahia, Mohamed Abdulkarim, Ahmed Embaby, Madduri Rao, F. Benyahia, A., A. Embaby, ... Mohamed Abdulkarim and Ahmed Embaby. (2006). Refinery wastewater treatment: a true technological challenge. *The Seventh Annual U.A.E. University Research Conference*, (January), 8.

Goldblatt, M. E., Gucciardi, J. M., Huban, C. M., Vasconcellos, S. R., & Liao, W. P. (2014). New Polyelectrolyte Emulsion Breaker Improves Oily Wastewater Cleanup at Lower Usage Rates. *Water & Process Technologies - GE Power & Water*.

Gupta, A., Chauhan, V. S., & Sankararamkrishnan, N. (2009). Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research*, 43(15), 3862–3870.

Hosny, R., Fathy, M., Ramzi, M., Abdel Moghny, T., Desouky, S. E. M., & Shama, S. A. (2016). Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. *Egyptian*

Journal of Petroleum, 25(3), 391–396.

Hudson, N., Doyle, J., Lant, P., Roach, N., De Bruyn, B., & Staib, C. (2001). Sequencing batch reactor technology: The key to a BP refinery (Bulwer Island) upgraded environmental protection system - A low cost lagoon based retro-fit. *Water Science and Technology*, 43(3), 339–346.

IDEAM. (2015). Estudio Nacional del Agua 2014. In *Estudio Nacional del Agua 2014*.

IPIECA. (2010). Petroleum refining water / wastewater use and management. *IPIECA Operations Best Practice Series*, 60.

Isabella, A. N. A., & Pérez, N. (2015). Analysis and improvement proposal of a wastewater treatment plant in a Mexican refinery. *Department of Civil and Environmental Engineering*, 1, 10–11.

Ishak, S., Malakahmad, A., & Isa, M. H. (2012). Refinery wastewater biological treatment: A short review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 71(4), 251–256.

Jafarnejad S. (2017). Activated sludge combined with powdered activated carbon (PACT process) for the petroleum industry wastewater treatment: A review. *Chemistry International*, 3(4), 268–277.

Jafarnejad, S. (2017). Recent developments in the application of sequencing batch reactor (SBR) technology for the petroleum industry wastewater treatment. *Chem. Int.*, 3(3), 342–350.

Jafarnejad, Shahryar. (2017). *Petroleum Waste Treatment and pollution control* (1st edition; Ken McCombs, Ed.). Retrieved from https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=nVifDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=rC2AWYnU5c&sig=YuYitQuODSktLGGSLajY0Cng8v0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

Jafarnejad, Shahryar, & Jiang, S. C. (2019). Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103326.

Keramati, M., & Ayati, B. (2019). Petroleum wastewater treatment using a combination of

- electrocoagulation and photocatalytic process with immobilized ZnO nanoparticles on concrete surface. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 356–365.
- Kucuk, A. C., & Urucu, O. A. (2019). Silsesquioxane-modified chitosan nanocomposite as a nanoadsorbent for the wastewater treatment. *Reactive and Functional Polymers*, 140(December 2018), 22–30.
- Lü, T., Luo, C., Qi, D., Zhang, D., & Zhao, H. (2019). Efficient treatment of emulsified oily wastewater by using amphipathic chitosan-based flocculant. *Reactive and Functional Polymers*, 139(March), 133–141.
- Manouchehr, N., & Mishana, J. (2008). Reuse of refinery treated wastewater in cooling towers. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27(4), 1–7.
- Meidl, J. A. (1997). Responding to changing conditions: How powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes. *Carbon*, 35(9), 1207–1216.
- Mesa, S. L., Orjuela, J. M., Ortega, A. T., & Sandoval, J. A. (2018). Revisión del panorama actual del manejo de agua de producción en la industria petrolera colombiana Review of the current state of wastewater management in the Colombian oil industry. *Gestión y Ambiente*, 21(1), 87–98.
- Mijaylova, P. (2011). Water Management in the Petroleum Refining Industry. *Water Conservation*.
- Ministerio de desarrollo economico. (2000). RAS 2000, Titulo E-Tratamiento de aguas residuales. *Reglamento Técnico Del Sector De Agua Potable Y Saneamiento Basico*, 150.
- Moradi Dehaghi, S., Rahmanifar, B., Moradi, A. M., & Azar, P. A. (2014). Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(4), 348–355.
- No, H. K., & Meyers, S. P. (2000). Application of chitosan for treatment of wastewaters. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 163, 1–27.
- Peeters, J., Hotel, A. H. I., & Arabia, S. (2005). MEMBRANE TECHNOLOGY TREATING OILY WASTEWATER Presentation outline. *Technology*.

- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., & Zaritzky, N. (2018). Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3808–3818.
- Pitakpoolsil, W., & Hunsom, M. (2013). Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(6), 963–971.
- Pombo, F., Magrini, A., & Szklo, A. (2011). Technology Roadmap for Wastewater Reuse in Petroleum Refineries in Brazil. *Environmental Management in Practice*. <https://doi.org/10.5772/20297>
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P., & Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation / flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337–1348.
- Response, J. A. (2006). 413 © 2006 by Taylor & Francis Group, LLC. In *Computational Statistics*.
- Santos, C. E., Fonseca, A., Kumar, E., Bhatnagar, A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2015). Performance evaluation of the main units of a refinery wastewater treatment plant - A case study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 2095–2103.
- Sarathy, B. P., Hoy, P. M., & Duff, S. J. B. (2002). Removal of oxygen demand and acute toxicity during batch biological treatment of a petroleum refinery effluent. *Water Quality Research Journal of Canada*, 37(2), 399–411.
- Schultz Tom. (2006). *Petroleum Refinery , Ethylene and Gas Plant Wastewater Treatment Presentation*. 1–94.
- Sessarego, S., Rodrigues, S. C. G., Xiao, Y., Lu, Q., & Hill, J. M. (2019). Phosphonium-enhanced chitosan for Cr(VI) adsorption in wastewater treatment. *Carbohydrate Polymers*, 211(February), 249–256.
- Shariati, S. R. P., Bonakdarpour, B., Zare, N., & Ashtiani, F. Z. (2011). The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater.

Bioresource Technology, 102(17), 7692–7699.

Sheu, S. H., & Weng, H. S. (2001). Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction. *Water Research*, 35(8), 2017–2021.

Siemens. (2010). *Total Wastewater Management for the Petroleum Refining and Petrochemical Industries*. 16.

Spirax Sarco. (2010). *Purga de condensados en sistemas de vapor perspectiva general*. 1–20.

Sureshkumar, V., Kiruba Daniel, S. C. G., Ruckmani, K., & Sivakumar, M. (2016). Fabrication of chitosan–magnetite nanocomposite strip for chromium removal. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 6(2), 277–285.

Thakre, D., Jagtap, S., Sakhare, N., Labhsetwar, N., Meshram, S., & Rayalu, S. (2010). Chitosan based mesoporous Ti-Al binary metal oxide supported beads for defluoridation of water. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 315–324.

Tran, H. V., Tran, L. D., & Nguyen, T. N. (2010). Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering C*, 30(2), 304–310.

UNESCO, U.-W. (2017). *WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource*. Paris, UNESCO.

Wan, M. W., Kan, C. C., Rogel, B. D., & Dalida, M. L. P. (2010). Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 891–899.

Wang, J. P., Chen, Y. Z., Zhang, S. J., & Yu, H. Q. (2008). A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting. *Bioresource Technology*, 99(9), 3397–3402.

Wang, L., Xing, R., Liu, S., Cai, S., Yu, H., Feng, J., ... Li, P. (2010). Synthesis and evaluation of a thiourea-modified chitosan derivative applied for adsorption of Hg(II) from synthetic wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46(5), 524–528.

- Wojtanowicz, A. K. (2016). Oilfield waste disposal control. In *Environmental Technology in the Oil Industry*.
- WorldBankGroup. (2016). *Environmental, Health, and Safety Guidelines for Petroleum Refining*. 1–35.
- Yan, L., Wang, Y., Li, J., Ma, H., Liu, H., Li, T., & Zhang, Y. (2014). Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination*, *341*(1), 87–93.
- Yang, Z., Degorce-Dumas, J. R., Yang, H., Guibal, E., Li, A., & Cheng, R. (2014). Flocculation of Escherichia coli using a quaternary ammonium salt grafted carboxymethyl chitosan flocculant. *Environmental Science and Technology*, *48*(12), 6867–6873.
- Yu, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S1913–S1922.
- Zainal, Z., Hui, L. K., Hussein, M. Z., Abdullah, A. H., & Hamadneh, I. (Moh d. K. R. (2009). Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, *164*(1), 138–145.
- Zha, F., Li, S., & Chang, Y. (2008). Preparation and adsorption property of chitosan beads bearing β -cyclodextrin cross-linked by 1,6-hexamethylene diisocyanate. *Carbohydrate Polymers*, *72*(3), 456–461.

