PDVSA
INTEVEP

VISION TECNOLOGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 13

Número 1 / 2011

VISIÓN TECNOLÓGICA

MIEMBROS ACTUALES DEL CEDI

Presidente
Javier Pérez

Presidente Alterno
Galanda Morfes

Secretario
Luis Tovar

Secretario Suplente
Mary Berroterán

Miembros
Rosa Elena la Cruz
José Vicente García
Xiomara Gutiérrez
Iván Machín
Héctor Pineda
Omayra Delgado
Fernando Liendo
Carlos Sequera
Luis Aquino
Ernesto López
Douglas Ocando
Santino Pilo

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, subscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. Microformas disponibles a través de University Microfilms International, 300 N Zeeb Road, Ann Arbor, Mi 48106, EE.UU.

Diseño: Daniel Lugo - PDVSA Intevep
Fotografías: Fotos de autores
Impresión: Imprenta Nacional

© 2011, Intevep, S. A.
Hecho el depósito legal de ley
Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor técnico.

Visite nuestro sitio web: http://www.pdvsa.com.ve

ISSN 1315-0855

INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES

Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica;
- revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicos sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

Idiomas oficiales: Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

Derechos de autor: El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

Envío de trabajos: Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevep, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows 95, o superior, o sus similares en Macintosh.
Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicos entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial Técnico.

Título del trabajo: El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

Subdivisiones del trabajo: El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

Resumen: Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

Cuerpo del trabajo: Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

Agradecimientos: Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se regirán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias a: 1) monografía, 2) capítulo de una monografía, 3) publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T..J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom, 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col.. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

Ilustraciones: Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones.
Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

Tablas: Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

Unidades de medida: Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

Pruebas de galera: Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

NOTA DEL EDITOR

Los problemas ambientales asociados a la exploración y explotación de hidrocarburos han generado a lo largo de toda nuestra historia petrolera importantes debates sobre la pertinencia de tomar acciones concretas, sólidas y sostenibles en el tiempo, que permitan una interacción amigable entre el negocio de los hidrocarburos y el medio ambiente.

En esta conciencia social, se ha visto internalizar la imperiosa necesidad de proteger, preservar y regenerar el medio ambiente a través del uso de tecnologías cada vez más limpia. En este contexto, la dimensión ambiental se ha vuelto un elemento fundamental en el diseño y aplicación de las políticas institucionales que promuevan el proyecto de desarrollo nacional. En tal orientación, el conjunto de propuestas sectoriales de cambio tecnológico deben procurar el menor costo social y ambiental.

En consecuencia, PDVSA Intevep, como brazo tecnológico de la Corporación, tiene un gran reto al introducir las innovaciones tecnológicas que maximicen los beneficios sociales para la mayoría, en concordancia con una política de estado que busca una relación amigable con el medio ambiente, en una externalidad positiva, en donde los esfuerzos deben inscribir diversas disciplinas que contribuyan al desarrollo y difusión del conocimiento científico y tecnológico que permita tan ansiada convivencia.

En este sentido, la presente edición de Visión Tecnológica dedica la mitad de sus artículos al problema ambiental asociado a la industria petrolera nacional. El primero de ellos está orientado a la evaluación de un proceso de fitorremediación en suelo de sabana mezclado con crudo mediano, pesado, extrapesado o ripios de perforación base aceite, que evalúa la capacidad de la gramínea Urochloa Brizantha para biodegradar las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en estos tipos de suelo.

El siguiente artículo determinó la concentración de siete poliaromáticos en el aire, durante los meses de marzo, abril, septiembre y octubre de 2005, en el noroeste de la ciudad de Caracas, caracterizada por un alto flujo de tráfico vehicular. Este trabajo comprobó que los compuestos asociados con el fenantreno, el pireno y el fluoranteno presentaron las mayores concentraciones en el ambiente, lo que permitió inferir que las causas de la presencia de estos compuestos podrían estar asociadas al tráfico automotor.

El tercer trabajo dedicado al ambiente aborda el aspecto legal de la inyección subterránea de desechos de exploración y producción haciendo una revisión del marco legal tanto en países con mayor trayectoria en su aplicación, como en la República Bolivariana de Venezuela. El propósito de este trabajo es construir el basamento legislativo para complementar una propuesta de norma interna para PDVSA, que eventualmente pueda inspirar una resolución por parte de las autoridades reguladoras representadas por los ministerios del Poder Popular con competencia en ambiente y petróleo.

Otros tres artículos conforman el conglomerado de trabajos que están incluidos en esta edición de Visión Tecnológica. Uno de ellos se pasea por el estudio de la biotransformación de asfaltenos en condiciones de laboratorio, utilizando medio mineral y fuentes alternas de carbono, tales como glucosas y extracto de levadura. Este estudio determinó que era posible que los microorganismos puedan crecer, a expensas de la fracción de asfaltenos y transformar su estructura, con respecto a las fracciones originales no sometidas a la acción microbiana.

El quinto trabajo estudia el comportamiento experimental de la ecuación Thornhill-Craver para válvulas IPO para levantamiento artificial de gas con y sin obturadores de salida y para válvulas de orificio con asientos geométricos especiales.

El último trabajo aborda el uso de emulsiones agua/aceite para la generación de sulfuros de molibdeno altamente dispersos donde se describe la síntesis y caracterización de sulfuros de molibdeno puros y aditivados con fósforo, disolviendo para ello, sales precursoras apropiadas en la fase acuosa de la formulación.

De esta forma, despedimos esta nueva edición, esperando encontrarlos la próxima vez, con más aportes novedosos para el mejoramiento de nuestros procesos y maneras de hacer, siempre con el norte de crecer y alcanzar las metas del desarrollo de esta tierra de Bolívar.

Galanda Morfes
Editor Técnico

TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

7 **EXPERIMENTAL BEHAVIOR OF THE THORNHILL-CRAVER EQUATION FOR IPO GAS LIFT VALVES WITH AND WITHOUT DOWNSTREAM CHOKES AND ORIFICE VALVES WITH SPECIAL GEOMETRY SEATS**
COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE LA ECUACIÓN THORNHILL-CRAVER PARA VÁLVULAS IPO PARA LEVANTAMIENTO ARTIFICIAL POR GAS CON Y SIN OBTURADORES DE SALIDA Y PARA VÁLVULAS DE ORIFICIO CON ASIENTOS GEOMÉTRICOS ESPECIALES
Alí Hernández, Juan Carlos Iglesias

17 **EVALUACIÓN DE UN PROCESO DE FITORREMEDIACIÓN EN SUELO DE SABANA MEZCLADO CON CRUDO MEDIANO, PESADO, EXTRAPESADO O RIPIOS DE PERFORACIÓN BASE ACEITE MINERAL, EMPLEANDO LA ESPECIE: *Urochloa brizantha***
EVALUATION OF A PHYTOREMEDIATION PROCESS IN SAVANNA SOILS IMPREGNATED WITH MEDIUM, HEAVY, EXTRA HEAVY CRUDE OIL OR MINERAL OIL BASED DRILLING CUTTINGS USING: Urochloa brizantha
Pedro Colombo, † Marianela Arias, Maidelly Durán, Juan Figueras

29 **DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS EN EL AIRE EN UN SECTOR AL NORESTE DE LA CIUDAD DE CARACAS**
DETERMINATION OF POLYCICLIC AROMATIC HIDROCARBON IN THE AIR AT NORTHEAST OF THE CARACAS CITY
Beatriz C. Angulo Saldiña, Ysian del V. Sánchez González, Arcangelo G. Sena D´Anna

35 **USO DE EMULSIONES W/O PARA LA GENERACIÓN DE SULFUROS DE MOLIBDENO ALTAMENTE DISPERSOS**
USE OF W/O EMULSIONS FOR THE GENERATION OF HIGHLY DISPERSE MOLYBDENUM SULFIDE
Ismael González, Juan Carlos De Jesús, † Guaicaipuro Rivas, Caribay Urbina de Navarro

45 **ÁMBITO LEGAL DE LA INYECCIÓN SUBTERRÁNEA DE DESECHOS DE EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN**
LEGAL FRAMEWORK FOR UNDERGROUND WASTES INJECTION
José Contreras-Quintero, Blanca Navarro

65 **ESTUDIOS SOBRE BIOTRANSFORMACIÓN DE ASFALTENOS**
STUDIES ABOUT BIOTRANSFORMATION OF ASPHALTENES
Carmen Rivas, Exmirna Castillo

71 **PATENTES**

75 **ÍNDICE DE AUTORES**

VISIÓN TECNOLÓGICA

EXPERIMENTAL BEHAVIOR OF THE THORNHILL-CRAVER EQUATION FOR IPO GAS LIFT VALVES WITH AND WITHOUT DOWNSTREAM CHOKES AND ORIFICE VALVES WITH SPECIAL GEOMETRY SEATS

Alí Hernandez
PDVSA Intevep

Juan Carlos Iglesias
PDVSA Intevep

ABSTRACT

The equation derived in 1946 for positive flow beans manufactured by the Thornhill Craver Company has been used extensively to predict the gas throughput capacity of gas lift valves and orifices. This equation is recognized as a practical tool to size seat diameters of "calibrated gas lift valves" when they are fully open and seat diameters of "gas lift orifice valves", which are always open. Nevertheless, the deviation of the equation for different gas flow conditions, such as injection pressure and pressure drop across the valve, has not been published in detail.

The behavior of the discharge coefficient used in the Thornhill-Craver equation is presented in this study for injection pressures between 300 and 1000 psig and sharp-edged seat diameters of 8/64", 12/64", 16/64" and 20/64". The experimental study was conducted using natural gas for critical and subcritical flow conditions in 1 and 1.5 inch, totally open, injection pressure operated (IPO) gas lift valves with and without downstream chokes. The results are presented for each injection pressure and pressure drop across the valve.

A special 1.5 inch orifice valve with streamlined seats of 10/64", 12/64", 14/64" and 16/64" was also experimentally studied and the main results are presented.

A description of the test facility used to perform these tests and general recommendations for the use of the Thornhill-Craver equation based on experimental facts from this work and previous studies are given.

COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE LA ECUACIÓN THORNHILL-CRAVER PARA VÁLVULAS IPO PARA LEVANTAMIENTO ARTIFICIAL POR GAS CON Y SIN OBTURADORES DE SALIDA Y PARA VÁLVULAS DE ORIFICIO CON ASIENTOS GEOMÉTRICOS ESPECIALES

RESUMEN

La ecuación obtenida en 1946 para niples positivos reductores del gasto, fabricados por la compañía Thornhill-Craver se ha utilizado ampliamente para predecir la capacidad del caudal de gas en válvulas para levantamiento artificial por gas y válvulas de orificio. Esta ecuación es reconocida como una herramienta práctica para medir el diámetro de asientos de "válvulas para levantamiento artificial por gas calibradas" cuando están completamente abiertas, y el diámetro de asientos de "válvulas de orificio para levantamiento artificial por gas", que siempre están abiertas. Sin embargo, la desviación de la ecuación para diferentes condiciones de flujo de gas, tal como presión de inyección y caída de presión a través de la válvula, no se ha publicado en detalle.

En este estudio se presenta el comportamiento del coeficiente de descarga utilizado en la ecuación Thornhill-Craver para presiones de inyección entre 300 y 1000 psig y diámetros de asiento de filo agudo de 8/64", 12/64", 16/64" y 20/64". El estudio experimental se realizó utilizando gas natural para condiciones de flujo críticas y subcríticas en válvulas para levantamiento artificial por gas, operadas por presión de inyección (IPO), de 1 y 1,5 pulgadas, totalmente abiertas, con y sin obturadores de salida. Se presentan resultados para cada presión de inyección y caída de presión a través de la válvula.

También, se presentan los resultados principales del estudio experimental realizado a una válvula de orificio especial de 1,5 pulgadas con asientos aerodinámicos de 10/64", 12/64", 14/64" y 16/64".

De igual manera, se presenta una descripción de las instalaciones donde se realizó el ensayo y las recomendaciones generales para utilizar la ecuación Thornhill-Craver basándose en datos experimentales resultantes del presente trabajo y de estudios previos.

INTRODUCTION

The following equation is known world wide as the "Thornhill-Craver" equation and it has been used for many decades to predict the flow of gas through gas lift valves, [1]:

$$Qgi = \frac{155.5(Cd)(A)P1\sqrt{2g\left(\frac{k}{k-1}\right)\left(\frac{2}{r^k} - \frac{k+1}{r^k}\right)}}{\sqrt{GT}} \quad (1)$$

Where r is the pressure ratio defined as the downstream pressure, P2, divided by the upstream pressure of the valve, P1. The critical pressure ratio, r_0, is given by:

$$r_0 = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\left(\frac{k}{k-1}\right)} \quad (2)$$

If r is below r_0 then the flow is critical and the value of r_0 should be used in equation (1) instead of r. The value of the discharge coefficient, Cd, for each flow bean inside diameter as reported by Thornhill-Craver is given in Table 1.

Table 1. Discharge Coefficient for the Thornhill-Craver Equation

Nominal Diameter, in	Discharge Coefficient
1/8	0.7602
3/16	0.8049
1/4	0.8324
5/16	0.8322
3/8	0.8324
7/16	0.8275
1/2	0.8278
5/8	0.8198
3/4	0.8399

Winkler and Camp modified equation (1) dividing the right hand side by the square root of the upstream compressibility factor Z, [2]. The data collected in this work showed that this correction improved the behavior of the discharge coefficient to a certain degree but it did not eliminate the deviations of the discharge coefficient found for the subcritical flow.

Winkler and Camp measured the discharge coefficients for several port sizes without upstream or downstream restrictions. They then tested the same ports inside gas lift valves without check valves and they modified to adjust the stem position to generate four equivalent areas open to flow that would be less than the port area, an equivalent area equal to full open port area, and a final stem position with the ball moved completely from the flow path. The discharge coefficients were back calculated for each setting taking into account the flow area. When the stem was completely out of the flow path, the discharge coefficients were the same as the ones found for the ports only. In other words, the valve body inlet and outlet ports did not restrict the gas flow. The average values of the discharge coefficient for several stem positions were slightly lower than the discharge coefficients of the port only tests for seats of 16/64" and 20/64" in diameter, and appreciably lower for 24/64" diameter seats, but in general, they were higher than or equal to the ones given by the Thornhill-Craver equation: 11% higher for 16/64" seats, 6% higher for 20/64" seats and almost equal for 24/64" seats. But they made no distinction between critical and sub critical flow. It is also important to know that these valves did not have their check valves and they were installed in an encapsulating tester and not inside a gas lift mandrel pocket.

They also studied the effect of seat geometry and found that seats with 60° taper have about 10% higher discharge coefficients than sharp-edged seats and seats with 45° taper exhibited around 6% higher discharge coefficients than sharp-edged seats. New valve designs with streamlined seats that became commercially available during the 90's took advantage of this fact. One orifice valve with special seat geometry was experimentally studied in this work.

The data obtained by Nieberding in 1988, [3] showed that the Thornhill-Craver equation tends to: a) Over predict the gas flow rate through 1.5" IPO gas lift valves with seats greater than 1/4", and the amount of over prediction increases as the port size increases; b) Under predict the flow rate for seats smaller than 1/4"; c) behave reasonably accurate for 1/4" diameter seats. Both, Winkler-Camp and Nieberding, stated that the discharge coefficient in the Thornhill-Craver equation did not remain constant as the pressure drop across the valve was changed, but they did not provide any additional information other than the overall performance of the equation.

Acuña [4] carried out many tests with 1" IPO valves and found the same trends in the performance of the Thornhill-Craver

equation found by Nieberding for 1.5" IPO valves only that, with a few exceptions, for 1" valves the Thornhill-Craver equation over predicts the gas flow even for small ports and the deviations for bigger ports were larger than the ones found in 1.5 inch valves.

TEST FACILITY

A diagram of the test facility is presented in Fig. 1. Natural gas from Lake Maracaibo Gas Lift Field was supplied to the facility at a constant pressure of 1350 psig. The specific gravity of the gas was 0.75. The gas flow rate was measured using an orifice plate with pressure differential transducers of 10, 100 and 750" H_2O. A Needle valve, valve 1 in Fig. 1, with seat diameters of either 1/4" or 1/2", was used to control the upstream pressure of the test section where the wire line retrievable valves were installed. The downstream pressure was controlled by control valves of 5/8, 7/8 and 1" seats. The discharge pressure downstream of control valve number 2 was kept constant at 40 psig.

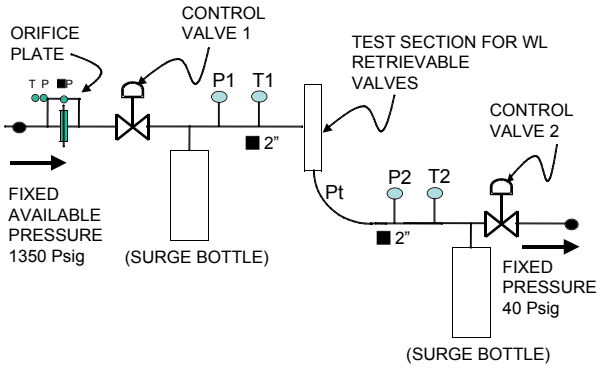


Fig. 1. Schematic Diagram of Test Facility

Fig. 2 and 3 show the dimensions of the test section for 1.5 and 1 inch valves, respectively. The test facility was built in compliance with API Recommended Practice 11V2 [5]. The gas lift side pocket geometries were exactly the same as the ones in KBM and MMA Camco Gas Lift Mandrels.

The gas lift valves were modified in order to adjust the stem travel to a specific value. The entire gas lift valves, including their check valves were installed inside the pockets.

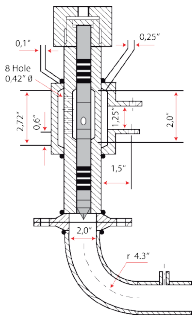


Fig. 2. Test Section for 1.5" Valves

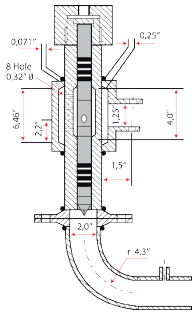


Fig. 3. Test Section for 1" Valves

EXPERIMENTAL OBSERVATIONS

The following observations were made by the authors of this work for different valve seat arrangements and types. The set of tests presented here were carried out with the stem position adjusted so that the ball was moved completely from the flow path. Tests were made with injection pressures of 300, 500, 700, 800, 900 and 1000 psig. The discharge coefficients were calculated for each injection pressure and pressure drop across the valve. The error made by the use of the Thornhill-Craver equation as compared with the measured value is calculated for each point by:

$$e_i = \frac{Cd_{Th} - c_i - Cd_{mi}}{Cd_{mi}} \qquad (3)$$

Where $Cd_{Th\text{-}Ci}$ is the discharge coefficient proposed by the Thornhill-Craver equation and Cd_{mi} is the discharge coefficient back calculated from the measurements of the injection pressure, the gas flow rate and the pressure drop across the valve. The area used to calculate the discharge coefficient was the area of the seat. The error is negative when the Thornhill-Craver equation under predicts the actual discharge coefficient.

For a given injection pressure, the percent average relative error, $\bar{E}$, was calculated using the following equation:

$$\bar{E} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} 100e_i \qquad (4)$$

Where N is the number of points measured for a particular injection pressure.

The standard deviation, σ, for a particular injection pressure was calculated using the following equation:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N}\left[100e_i - \bar{E}\right]^2}{N-1}\right]^{1/2} \qquad (5)$$

It is important to mention that the maximum flow rate measured was 1.8 MMSCFD. It is a known fact that for high flow rates, restrictions in the valve other than the port begin to play an important role in the gas flow through the valve. So, it is recommended to continue the present work for higher gas flow rates.

IPO valves with sharp-edged seats without chokes:

The behavior of 1.5 inch IPO valves is shown in Fig. 4 to 8. Fig. 4, 5, 7 and 8 show the discharge coefficient calculated with the correction made by Winkler and Camp, while Fig. 6 shows the discharge coefficient calculated without Winkler and Camp's correction for comparison purposes. The back calculated discharge coefficients were plotted against the pressure drop across the valve divided by the injection pressure.

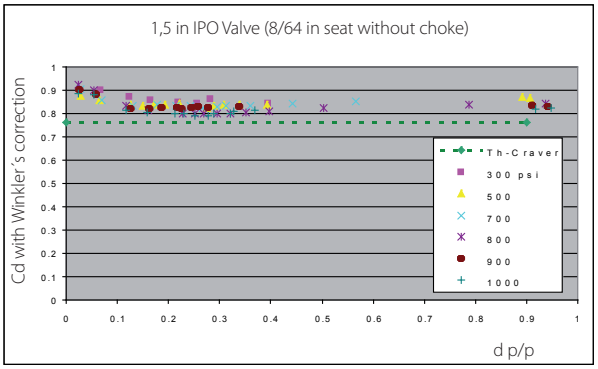


Fig. 4. 1.5" IPO Valve (8/64 inch seat without choke)

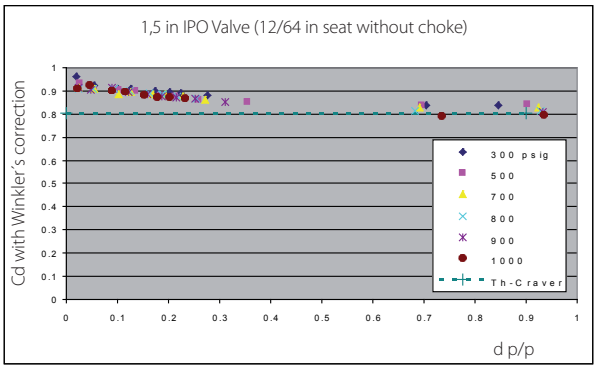


Fig. 5. 1.5" IPO Valve (12/64 inch seat without choke)

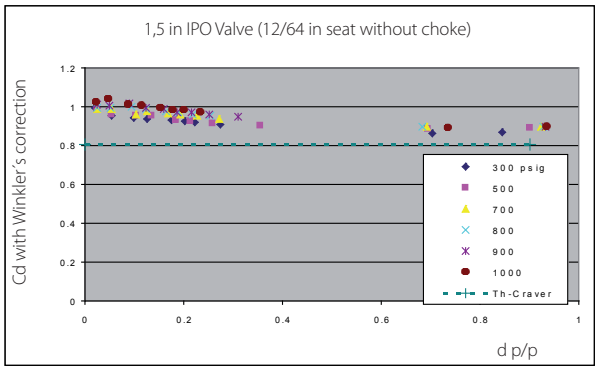


Fig. 6. 1.5" IPO Valve (12/64 inch seat without choke)

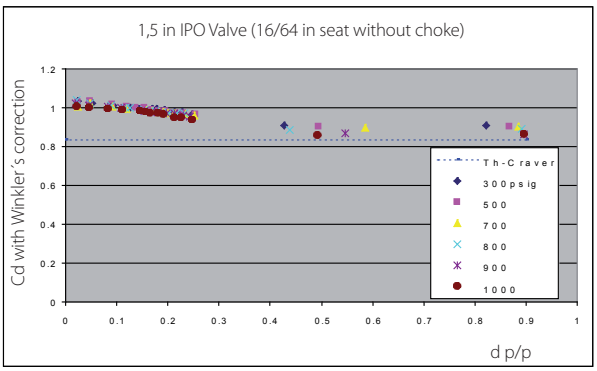


Fig. 7. 1.5" IPO Valve (16/64 inch seat without choke)

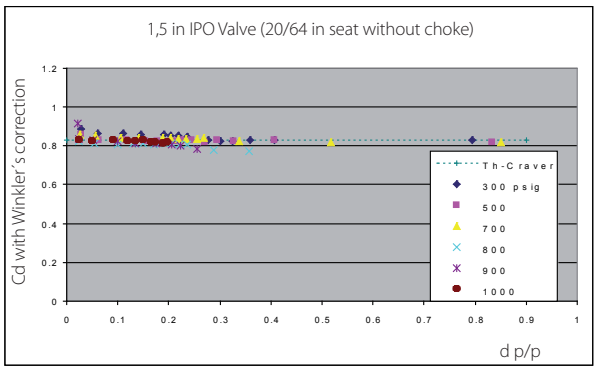


Fig. 8. 1.5" IPO Valve (20/64 inch seat without choke)

Fig. 9 shows the behavior of 1 inch IPO valves for a seat of 12/64 only.

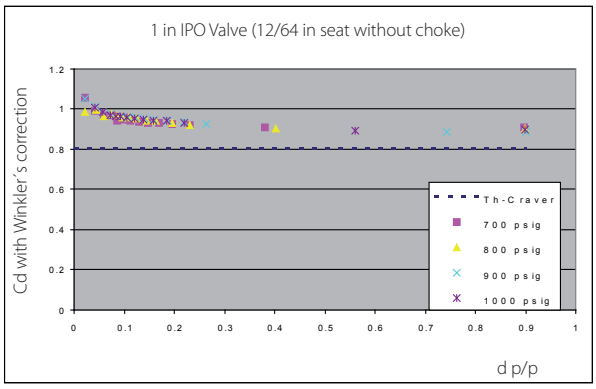


Fig. 9. 1" IPO Valve (12/64 inch seat without choke)

Fig. 10 presents a comparison between the discharge coefficient for 1 and 1.5" valves with 12/64" seats.

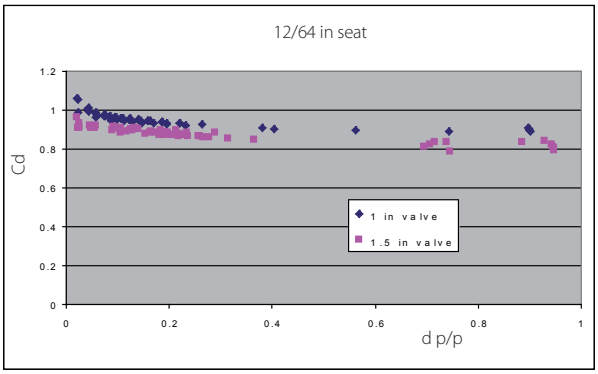


Fig. 10. 1" and 1.5" Valve Performance

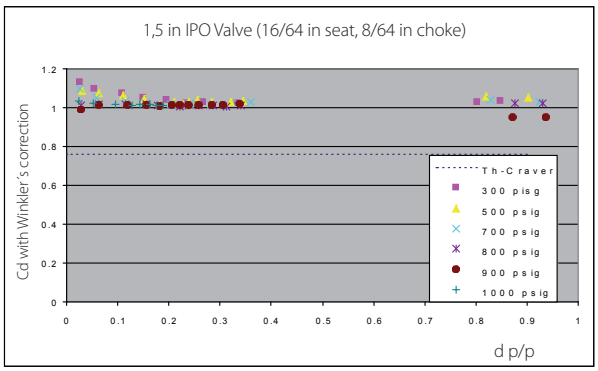


Fig. 11. 1.5" IPO Valve (16/64 inch seat, 8/64 choke)

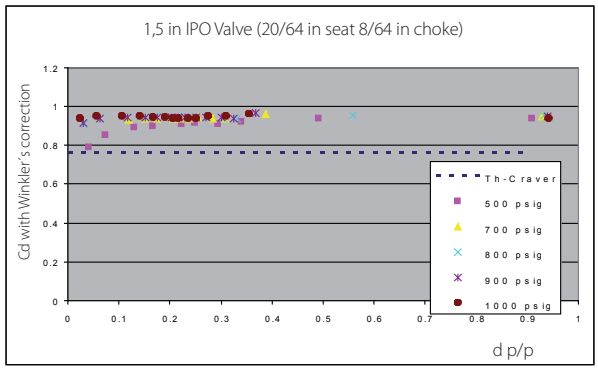


Fig. 12. 1.5" IPO Valve (20/64 inch seat, 8/64 choke)

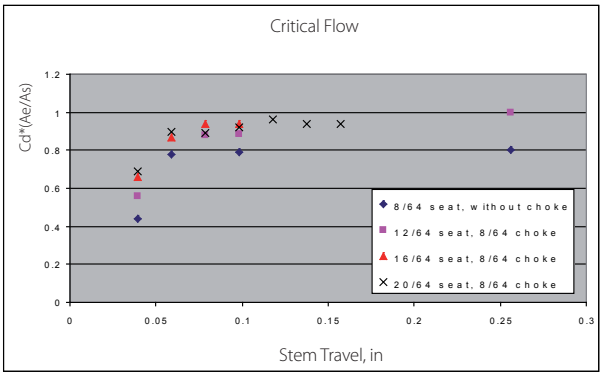


Fig. 13. Effect of downstream choke

The error and standard deviation for critical and sub critical flow are presented separately in Fig. 14 to 21.

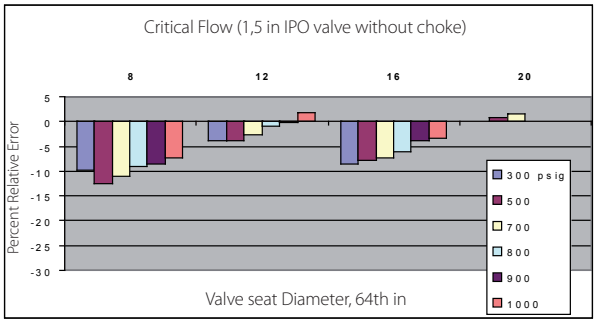


Fig. 14. Percent Relative Error, Critical Flow

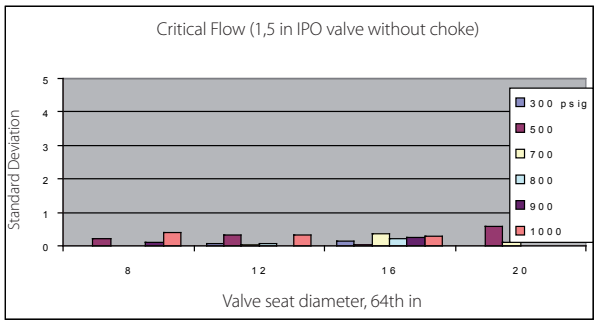


Fig. 15. Standard Deviation, Critical Flow

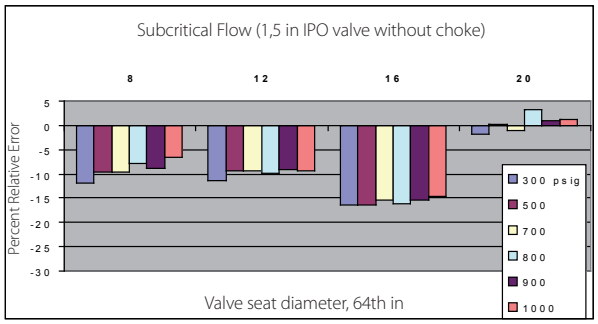


Fig. 16. Percent Relative Error, Subcritical Flow

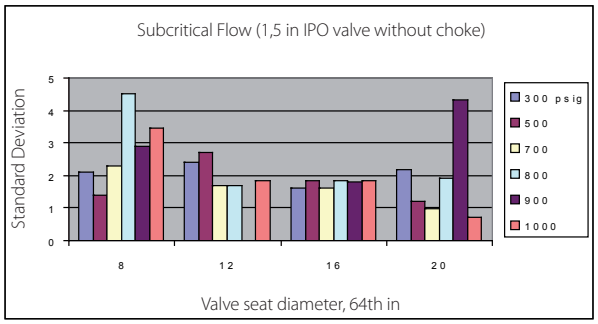


Fig. 17. Standard Deviation, Subcritical Flow

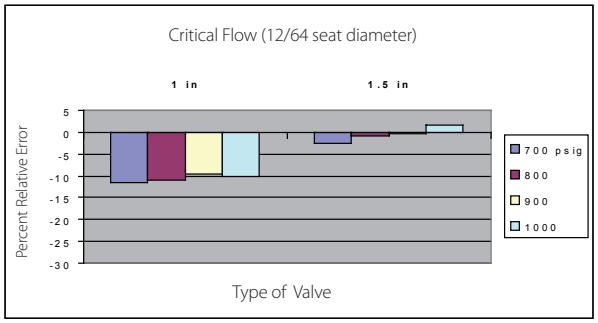


Fig. 18. Percent Error, Critical Flow

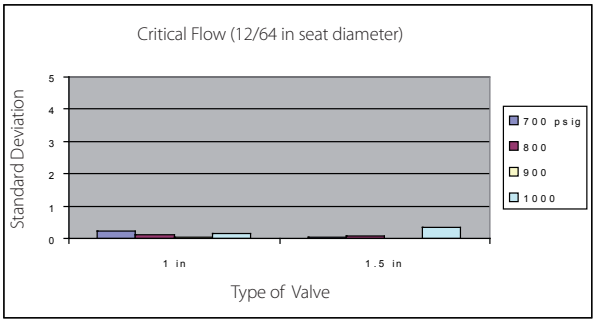


Fig. 19. Standard Deviation, Critical Flow

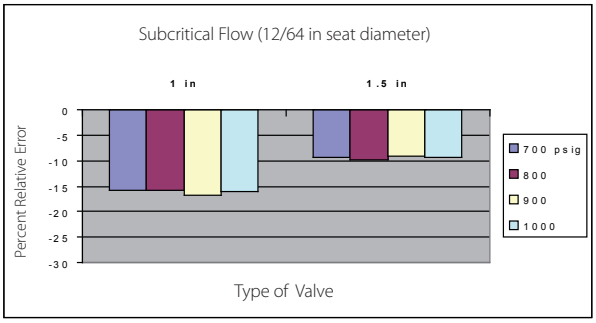


Fig. 20. Percent Error, Subcritical Flow

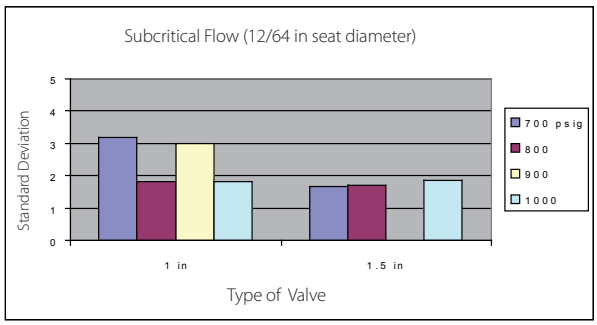


Fig. 21. Standard Deviation, Subcritical Flow

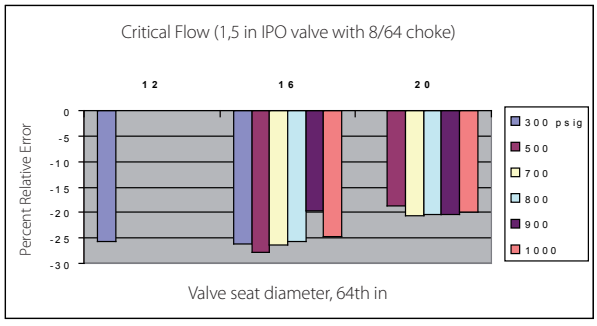


Fig. 22. Percent Relative Error, Critical Flow

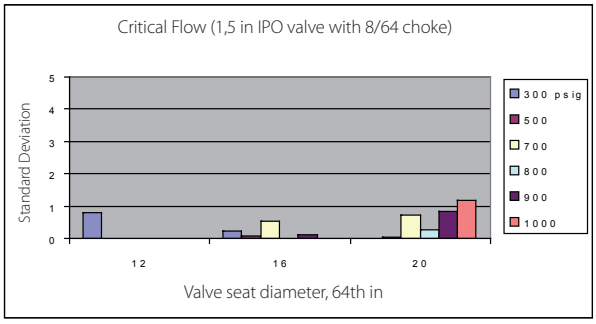


Fig. 23. Standard Deviation, Critical Flow

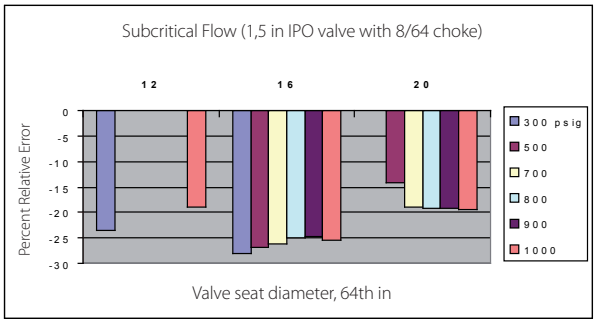


Fig. 24. Percent Relative Error, Subcritical Flow

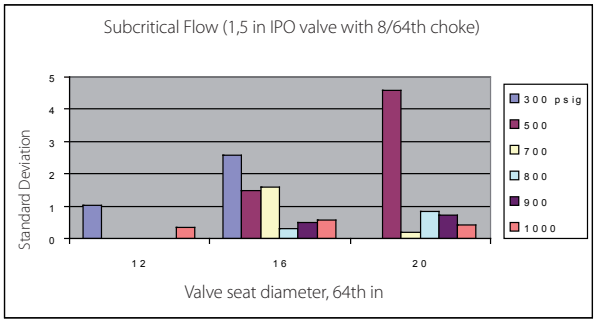


Fig. 25. Standard Desviation, Subcritical Flow

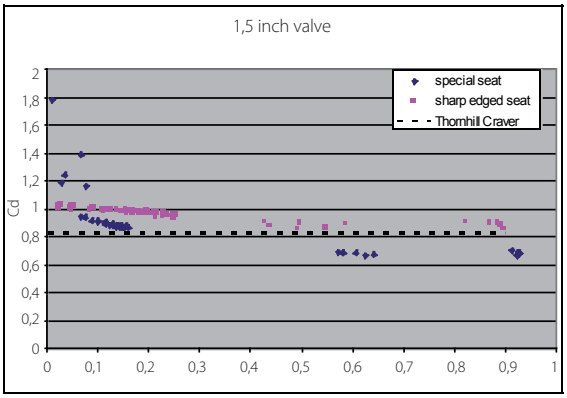


Fig. 26. Comparison of discharge coefficients, sharp edged and special geometry seats

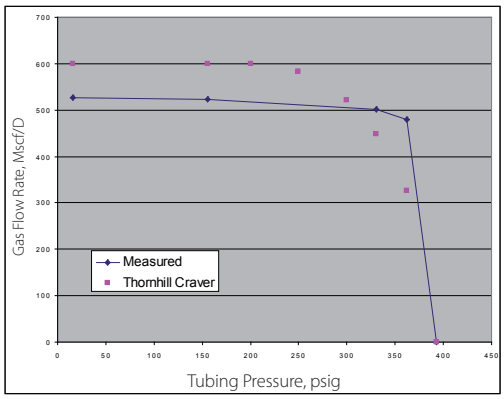


Fig. 27. Measured Gas Flow Rate, special geometry seat

IPO valves with sharp-edged seats and downstream chokes:

The discharge coefficients in all cases with downstream chokes were calculated using the flow area of the choke in the Thornhill-Craver equation. The geometry of the choke is presented in Fig. 28. Notice that the length of the seat is 0.43" while the length of the choke is only 0.157".

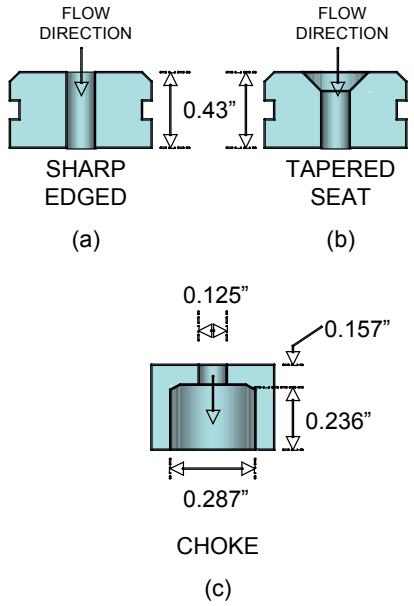


Fig. 28. Standard Seat and Downstream Choke

The behavior of 1.5" IPO valves with downstream chokes is shown in Fig. 11 and 12 with the valve totally open.

Fig. 13 shows the behavior of 1.5" IPO valves with an 8/64" choke and seats of 12/64", 16/64" and 20/64" for different stem positions. The area used in the Thornhill-Craver

equation was the area of the choke, but the discharge coefficient is multiplied by a number equal to the effective area, Ae, divided by the area of the choke, As.

The error and standard deviation for the valve fully open and with downstream chokes are presented in Fig. 22 to 25.

Special orifice valve with streamlined gas passage:

A comparison between the discharge coefficients back calculated from the data for sharp edged 16/64 inch seat and a seat with special geometry is shown in Fig. 26. The measured gas flow rate for one of the injection pressure studied using the special seat is presented in Fig. 27, together with the gas flow rate theoretically calculated using the Thornhill-Craver equation for sharp edged seat of the same diameter as the diameter of the entrance of the special seat. The inlet diameter of the special seat was slightly higher than 16/64 and its geometry is presented in Fig. 29.

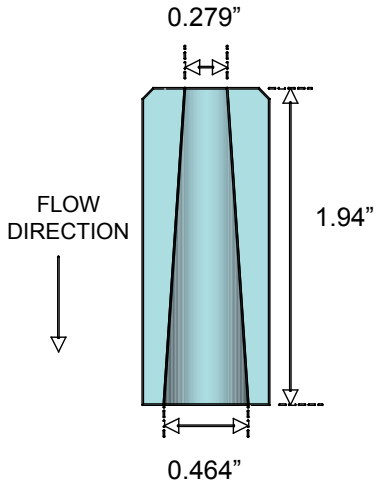


Fig. 29. Special Seat Dimensions

ANALYSIS OF RESULTS

The experimental results show:

a) For 1 and 1.5 inch valves, the actual discharge coefficients are higher than the ones predicted by the Thornhill-Craver equation.

b) The discharge coefficients are not constant but depend on the pressure drop across the valves, approaching the value of one, and even higher than one in some cases, as the pressure drop tends to cero.

c) Fig. 6 shows that Winkler and Camp's corrections reduced the dependency of the discharge coefficient on the injection pressure, but not on the pressure drop across the valve.

d) Fig. 10 shows that 1 inch valves have slightly greater discharge coefficient than 1.5 inch valves with 12/64" diameter seats. This is not in agreement with the observation made by Winkler and Camp regarding the effect of the valve inlet and outlet ports on the gas flow since both valves were totally open. The effect of the check valves is doubtful because both valves had similar geometry check valves installed and the flow rates studied were not greater 0.8 MMSCFD for which the interference of the check valves should not be present. If the check valves were causing this difference, it will be in favor of the 1.5 inch valves because they have greater flow passages. Keep in mind that Winkler and Camp installed their valves inside an encapsulating tester and not a gas lift mandrel pocket. Looking at Fig. 2 and 3, it can be noticed that the dimensions of the test sections are both in compliance with API RP 11V2 regarding the minimum clearance between the gas lift pocket and the inside diameter of the tubing surrounding it. The only difference is in the inside geometry of the 1 and 1.5 inch gas lift pockets. The clearance between the 1 inch valve and the inside wall of the pocket is 0,071" and its length is 4", while for the 1,5 inch valve this clearance is 0,1" with a length of only 2". So it is possible that the inside geometry of the pocket has an impact on the flow capacity of the valve and mandrel combined, but more tests are needed to confirm this point.

e) Regardless of the non-constant behavior of the discharge coefficient, the experimental results show that, for totally open 1 and 1.5 inch valves, the Thornhill-Craver discharge coefficients are less than those measured in this work for 8/64, 12/64, and 16/64 inch seats and approximately the same for 20/64 inch seats. This is in agreement with Winkler and Camp observations for their "port only" and "benchmark valve" tests.

The results presented in this work and in the work done by Winkler and Camp appear to be both in contradiction with the work done by Acuña and Nieberding. But a detailed analysis of the results reveals that, not only the observations made by all the authors were correct, but also important conclusions can be drawn in order to come up with practical recommendations.

First of all, the valves in the present work were completely open with the use of mechanical means. Second, even though the benchmark valves used by Winkler and Camp were set with the stem at different positions, they considered the actual flow area for back calculation of the discharge coefficients. Nieberding and Acuña, on the other hand, used the nominal seat diameter to calculate the area in the Thornhill-Craver equation and assumed that the valves were totally open. In reality, the data collected by them indicated that the valves in their tests were not totally open. For 1 inch

valves, Acuña found that only for 1/8" diameter ports the Thornhill-Craver under predicted, in some cases, the gas flow rate. Nieberding found this under prediction for larger seat diameters but only up to 16/64" seats. Both, Nieberding and Acuña found that the Thornhill-Craver equation over predicts the gas flow rate for larger diameter seats and this over prediction increases as the diameter is increased. For 1 inch valves the over prediction is larger than for 1.5 inch valves.

The explanation for what was found by Nieberding and Acuña is as follows:

- For small ports, the stem needs shorter movements in order to completely open the valve, so that with only an injection pressure a few psig above the opening pressure the valve is completely open.

- 1 inch valves have bigger bellows load rates than 1.5 inch valves. So, less pressure above the opening pressure is needed in order to completely open a 1.5 inch valve.

Even though no experiments were performed with orifice valves, the tests done with totally open valves suggest that orifice valves should have larger discharge coefficients. It is recommended then to take into consideration the fact that for "orifice valves" the Thornhill-Craver indicates the use of larger ports than actually needed. And the opposite is true for "calibrated valves" especially for large ports and even more so for 1 inch valves.

f) Comparing Fig. 4 with Fig. 11 and 12, it can be seen that a valve without choke and with a 1/8" seat has a lower discharge coefficient than a valve with seat diameters of 12/64, 16/64 or 20/64 inches with 1/8" diameter chokes. The reason appears to be the fact that the choke length is less than the length of the seat. Therefore, using the Thornhill-Craver equation for valves with downstream chokes will under predict the flow capacity even more than in the case of gas lift valves without chokes. This is true as long as the flow area between the ball and the seat is greater than the downstream choke flow area.

The effective gas flow area, Ae, divided by the seat area, As, is a number that is equal to one when the valve is totally open. This area ratio multiplied by the discharge coefficient is plotted against the stem travel in Fig. 13. It is clearly seen that for valves with the same downstream chokes and totally open, their equivalent discharge coefficients are very similar between themselves and greater than the capacity of the valve with a 1/8" seat without a downstream choke.

g) From Fig. 26, it is seen that the discharge coefficients for the special geometry seat are lower than the ones measured for the 16/64 inch sharp edged seat and the value for the Thornhill-Craver equation in the critical flow region. But the deviation of the discharge coefficients, as the pressure drop across the valve tends to cero, is more pronounced for the special geometry seat, approaching values greater than one. This affects the gas flow rate in the way shown in Fig. 27. In the critical region, the gas flow rate is lower than the one theoretically predicted by the Thornhill-Craver equation for sharp edged seats of the same diameter as the entrance diameter of the special seat. This is due to the fact that the special seat is considerably longer than the sharp edged seat. But in the sub critical region, the gas flow rate for the special seat and the pressure ratio needed to reach critical flow are both greater than the ones found in sharp edged seats. These are highly desirable conditions to promote flow stability of the well.

A special seat like the one shown in Fig. 29, but with a diameter slightly greater than a sharp edged seat, theoretically should have the same throughput capacity as a sharp edged seat and with a much better behavior in the sub critical flow region in the sense that critical condition is obtained at a higher pressure ratio.

CONCLUSIONS

1. Discharge coefficients back calculated from flow tests are higher than those used in the Thornhill-Craver equation.

2. The discharge coefficient in the Thornhill-Craver equation is not constant, but depends on the pressure drop across the valve.

3. For orifice valves and totally open calibrated valves, the Thornhill-Craver equation discharge coefficients would under predicts the gas flow rate. Use of port diameter values smaller than predicted might be recommended for orifice valves.

4. Valves with stem travel have a lower equivalent discharge coefficient at small openings. The Thornhill-Craver equation would over predict the gas flow rate due to the interference caused by the stem tip on the gas flow.

5. The inside geometry of the gas lift valve pocket may have an impact on the flow capacity of the valve-mandrel combination and may have impacted the 1" and 1 ½" valve comparison.

6. Downstream chokes are not as restrictive as seats of the same diameter. Therefore, using the Thornhill-Craver equation discharge coefficients for valves with

downstream chokes will under predict the flow capacity even more than in the case of gas lift valves without chokes.

7. A seat with a special and simple geometry was experimentally studied and it was theoretically found that its behavior in the sub critical region was superior to the one found for sharp edged seats, but its diameter needs to be slightly greater in order to have the same gas throughput capacity as the sharp edged seats.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their gratitude towards the personnel that work at the CEPRO test facility, located in Tia Juana Oil Field for their important contributions during the tests: Maria Sarrameda, Francisco Corrales, Rafael Martinez, Nelson Zapata, Robert Flores, Jesus Telles, Ysnaldi Loyo, Rafael Reyes, Angel Peña, Jose Lara, Javier Urdaneta and Laura Sanchez.

NOMENCLATURE

A = area of valve seat, in^2
Cd = discharge coefficient
cp = specific heat of the gas at constant pressure
cv = specific heat of the gas at constant volume
g = acceleration of gravity, 32.16 ft/s^2
G = gas specific gravity
k = specific heat ratio, cp/cv
P1 = upstream pressure, psia
P2 = downstream pressure, psia
Qgi = gas flow rate, MSCF/D
r = pressure ratio P2/P1
r_0 = critical flow pressure ratio
T = inlet gas temperature, °R
Z = compressibility factor at P1 and T

REFERENCES

[1.] Cook H.L., Dotterweich F. H. "Report on Calibration of Positive Flow Beans Manufactured by Thornhill-Craver Company, Inc." Department of Engineering, Texas College of Arts and Industries. Kingsville, Texas. Third Printing, June 1981.

[2.] Winkler H.W., Camp G.F.,. "Dynamic Performance Testing of Single-Element Unbalanced Gas-Lift Valves." SPE 14348. September, 1985.

[3.] Nieberding M.A., "Normalization of Nitrogen Loaded Gas-Lift Valve Performance Data." M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1988.

[4.] Acuña H.G., "Normalization of One Inch Nitrogen Charged Pressure Operated Gas-Lift Valves." M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1989.

[5.] American Petroleum Institute, "Gas Lift Valve Performance Testing". Recommended Practice number 11V2. Washington, USA. 2001.

EVALUACIÓN DE UN PROCESO DE FITORREMEDIACIÓN EN SUELO DE SABANA MEZCLADO CON CRUDO MEDIANO, PESADO, EXTRAPESADO O RIPIOS DE PERFORACIÓN BASE ACEITE MINERAL, EMPLEANDO LA ESPECIE: *Urochloa brizantha*

Pedro Colombo
PDVSA Intevep

† Marianela Arias
PDVSA Intevep

Maidelly Durán
PDVSA Intevep

Juan Figueras
PDVSA Intevep

RESUMEN

Se evaluó la capacidad de la gramínea *Urochloa brizantha* para biodegradar las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en suelo de sabana impregnado con crudo mediano (5% $^{p}/_{p}$), pesado (4 y 5% $^{p}/_{p}$) y extrapesado (2,5 y 3% $^{p}/_{p}$), a los cuales se les adicionó hojarasca (5% $^{p}/_{p}$) y estiércol de gallina (2 y 2,5% $^{p}/_{p}$) como agentes acondicionadores. Asimismo, se evaluó su capacidad de degradar el aceite mineral presente en mezclas de suelo y cortes de perforación, empleando también hojarasca (5% $^{p}/_{p}$) y estiércol de gallina (1,5% $^{p}/_{p}$). Los microcosmos con crudo mediano, pesado, extrapesado o ripios se fertilizaron con 32P:60N (g/m^2). Como controles se prepararon microcosmos sin crudo o ripio, con las mismas proporciones de acondicionadores orgánicos y se fertilizó con 8P:15N (g/m^2). El crecimiento de *U. brizantha* resultó significativamente menor en suelos mezclados con crudo mediano, pesado y extrapesado con respecto al control sin crudo ($p<0,05$), mientras que en presencia de ripio, no se observaron diferencias significativas ($p<0,05$). Se demostró que la incorporación de crudo mediano, pesado, extrapesado y ripio al suelo aumenta los parámetros: relación adsorción de sodio, conductividad eléctrica, cloruros, bases intercambiable y capacidad de intercambio catiónico con respecto al control. La actividad enzimática disminuyó a medida que los hidrocarburos son biodegradados en todos los ensayos. *U. brizantha* es una especie potencialmente fitorremediadora de suelos mezclados con crudo mediano, pesado o ripio hasta una concentración de 5% $^{p}/_{p}$.

EVALUATION OF A PHYTOREMEDIATION PROCESS IN SAVANNA SOILS IMPREGNATED WITH MEDIUM, HEAVY, EXTRA HEAVY CRUDE OIL OR MINERAL OIL BASED DRILLING CUTTINGS USING: Urochloa brizantha

ABSTRACT

The ability of the grass Urochloa brizantha was evaluated to improve biodegradation of saturated and aromatic fractions in savanna soils impregnated with medium (5% wt), heavy (4 and 5% wt) or extra heavy crude oil (2.5 and 3% wt); adding litter (5% wt) and chicken manure (2 and 2.5% wt) as bulking agents. The ability was also evaluated degrading mineral oil in soil-drilling cuttings mixes, by using litter (5% wt) and chicken manure (1.5% wt). Microcosms with medium, heavy, extra heavy crude oil or drilling cuttings were fertilized with 32P:60N (g/m^2). Controls were prepared in microcosms without crude oil or drilling cuttings applying the same proportions of organic conditioners and it was fertilized with 8P:15N (g/m^2). Growth of U. brizantha was significantly lower in soil mixed with medium, heavy and extra heavy crude oil when comparing with controls without hydrocarbons ($p<0.05$). While in microcosms with drilling cuttings, significant differences were not observed ($p<0.05$). Incorporation of medium, heavy, extra heavy crude oil and drilling cuttings in soil increases the parameters: sodium adsorption ratio, electrical conductivity, chlorides, Interchangeable bases cation exchange Capacity respect to the controls. The enzymatic activity was decreasing as hydrocarbons were biodegraded. U. brizantha is a potential species with ability to phytoremediate soils impacted with medium and heavy crude oil or drilling cuttings upto concentrations of 5% wt.

INTRODUCCIÓN

Debido a la intensa actividad petrolera que se desarrollará en diferentes áreas del país, como es el caso de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), se deben buscar opciones tecnológicas que permitan el biotratamiento de suelos impregnados con hidrocarburos de petróleo para garantizar un adecuado saneamiento de los ecosistemas afectados. En las últimas décadas se han desarrollado tecnologías que se basan en procesos biológicos para el tratamiento de estos desechos. En PDVSA Intevep se han realizado estudios de fitorremediación, aplicando enmiendas agronómicas para degradar, retener o reducir compuestos petrolizados mediante procesos que logran recuperar la matriz [1, 5-7]. La investigación que se genere en PDVSA Intevep permitirá el desarrollo de tecnologías ambientalmente seguras alineadas con las metas del Plan de Siembra Petrolera contribuyendo con un desarrollo en armonía con el ambiente.

Con especies vegetales herbáceas (gramíneas) se pueden reducir, remover, degradar o estabilizar compuestos orgánicos petrolizados tóxicos en productos metabólicos menos tóxicos, mediante la actividad de los microorganismos autóctonos del suelo y de la rizósfera (fitorremediación-rizodegradación). Estos procesos biológicos incluyen la actividad de organismos y sus enzimas asociadas que pueden modificar moléculas orgánicas produciendo cambios en su estructura, dando como resultado la mineralización de dichos compuestos en cuyo caso se produce agua y CO_2. La fitorremediación es una metodología versátil, económica y ambientalmente amigable por las siguientes razones:

- Es de bajo costo con respecto a tecnologías no biológicas, genera menor perturbación del sitio y mínimas emisiones atmosféricas.
- Las plantas pueden ser utilizadas como bombas extractoras para depurar suelos y aguas contaminadas.
- Algunos procesos degradativos ocurren en forma más rápida con plantas que con microorganismos.
- Es un método apropiado para descontaminar superficies grandes o para finalizar la descontaminación de áreas restringidas en largos plazos.
- Emplea la energía solar disponible y los procesos biológicos, químicos y físicos de las plantas (absorción, transformación, acumulación, extracción, reserva y degradación en la rizosférica microbiana) para lograr la remediación [1-2].

La técnica de fitorremediación de suelos ha sido utilizada para degradar compuestos orgánicos provenientes de diversas industrias, tales como: petroleras, agropecuarias, siderúrgicas, entre otras [6, 7, 38].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a escala de invernadero para evaluar la capacidad fitorremediadora de la gramínea *Urochloa brizantha* para biodegradar hidrocarburos (saturados y aromáticos) provenientes de mezclas de suelo de sabana con crudo mediano, pesado y extrapesado o ripios base aceite mineral. En estas experiencias se añadieron acondicionadores orgánicos (hojarasca, estiércol de gallina y humus de lombriz) y fertilizantes inorgánicos (nitrógeno y fósforo).

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Establecimiento de microcosmos

Se evaluó el crecimiento de *Urochloa brizantha* en suelo proveniente de Santa Bárbara (edo. Monagas) mezclado con: crudo mediano, pesado o extrapesado y cortes (ripios) de perforación.

En la Tabla 1 se presentan las características físicas y químicas del suelo recolectado en el Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) en Santa Bárbara (edo. Monagas). El pH es moderadamente ácido, no presenta problemas de sodicida (relación de adsorción de sodio: 2,0) y tienen baja fertilidad (capacidad de intercambio catiónico: 3,98 meq/100 g de suelo). El uso tradicional es con fines agropecuarios y de investigación con sorgo, girasol, plantas forrajeras: *Andropogon sp., King-Grass, Urochloa humidicola, U. decumbens, Centrocema macrocarpus*, entre otras [1]. Es importante señalar que el suelo se recolectó en donde no hubo intervención antropogénica.

Tabla 1. Características físico-químicas del suelo Santa Bárbara (edo. Monagas)

Muestra	pH	Materia Orgánica		Densidad	RAS	SB	BI	CIC	Al^{+3}
		Carbono Orgánico (%)	Nitrógeno Orgánico (%)	g/m^3		(%)	(meq/100 g suelo)		(%)
Suelo Santa Bárbara	5,5	0,27	0,01	1,41	2,0	69,1	2,89	3,98	0,46

Se realizaron cuatro (4) ensayos, cada uno se evalúo por separado debido a que se presentan situaciones diferentes (grados API y viscosidad del crudo, área del recipiente, siembra sexual o asexual, tiempo y ripio base aceite mineral). Cada ensayo se realizó por triplicado. A continuación se presentan la descripción de los ensayos:

Ensayo 1: se realizaron mezclas de suelo y crudo mediano (Sur mediano: 20° API) al 5% p/p y mezclas de suelo y crudo pesado (Boscan: 10° API) al 5% p/p. Se usaron bandejas de plástico con un área de 0,075 m^2 con una mezcla total de 7 kg (Tabla 2).

Ensayo 2: se realizaron mezclas de suelo con crudo pesado (Boscan: 10° API) al 4% p/p y suelo con crudo extrapesado (9° API) al 2,5% p/p. Se usaron recipientes cilíndricos de plástico con un área de 0,0153 m^2 con una mezcla total de 1,5 kg.

Ensayo 3: se realizaron mezclas de suelo con crudo pesado (Boscan: 10° API) al 3% p/p y suelo con crudo extrapesado (9° API) al 3% p/p. Se usaron recipientes cilíndricos de plástico con un área de 0,0314 m^2 con una mezcla total de 3,5 kg.

Ensayo 4: se mezcló suelo con dosis al 2, 3, 4 y 5% p/p de aceites y grasas en ripio de perforación base aceite mineral. Se usaron recipientes cilíndricos de plástico con un área de 0,0314 m^2 con una mezcla total de 3,5 kg.

En el ensayo 1, se agregaron los acondicionadores orgánicos (BIORIZE® y estiércol de aves) y fertilizantes. En cada microcosmo se sembraron 5 semillas certificadas (98% de pureza) por punto para un total de 45 semillas por bandeja. En los ensayos 2, 3 y 4, se agregaron los acondicionadores orgánicos (BIORIZE®, estiércol de aves u hojarascas) y fertilizantes, se sembraron 3 semillas asexuales (peso y longitud promedio de 40 g y 20 cm cada macolla). Las plántulas de *Urochloa brizantha* son provenientes de semilleros establecidos en PDVSA Intevep (Tabla 2).

Es importante señalar que el ripio de perforación utilizado en el ensayo 4 estaba impregnado con aceite mineral, lo cual facilita el proceso de fitorremediación. Este fluido es biodegradable en ambientes con presencia de oxígeno y en condiciones anóxicas [5].

Los controles empleados consistieron en suelo mezclado con acondicionadores orgánicos y fertilizantes con y sin ripio de perforación, crudo: pesado o extrapesado con y sin planta con tres réplicas por tratamiento (Tabla 2).

Adición de fertilizantes y acondicionadores orgánicos

Se aplicó una combinación de fertilizantes compuesta por urea (46% N) y fosfato diamónico (DAP: 18N-46P). Para los controles se utilizó una relación de N/P de 15/8 (g/m^2), mientras que en los microcosmos con suelo mezclados con ripio, crudo: mediano, pesado o extrapesado fue 60/32 (g/m^2). Estas fertilizaciones se realizaron siguiendo las dosis reportadas previamente en estudios realizados en PDVSA Intevep [1, 6-7]. La dosificación utilizada en los tratamientos con hidrocarburos en todos los ensayos es diferente a los controles (sin hidrocarburos), debido a la cantidad de compuestos orgánicos petrolizados presentes en la mezcla suelo-hidrocarburo. Esta fertilización permite la bioestimulación de microorganismos del suelo lo cual permite la biorremediación de hidrocarburos según las recomendaciones descritas en la tecnología INTEBIOS® [1, 6-7].

La fertilización se aplicó con el agua de riego en tres períodos: inicial (fase de germinación o establecimiento de macolla: 0 días), intermedio (fase de desarrollo: 15 días) y final (fase de mantenimiento: 20 días).

Se evaluó el uso combinado de acondicionadores orgánicos de BIORIZE®, biomasa vegetal (hojarasca) y estiércol de gallina. Las proporciones según el ensayo se describen en la Tabla 2.

Determinación de biomasa vegetal

Se realizaron cosechas a los 30, 60 y 90 días para el ensayo 1, tres (3) en el ensayo 2: 60, 90 y 150 y tres (3) en los ensayos 3 y 4: 60, 120 y 180 días. Estos muestreos tienen la finalidad de determinar el crecimiento de la especie *Urochloa brizantha* mediante la determinación de biomasa seca de tallos, hojas y raíces. Se recolectaron cuatro (4) plantas por recipiente y tres réplicas por tratamiento para un total de doce (12) plantas.

Después de colectar las plantas se lavaron con agua potable y se colocaron en estufa a 60 °C por 24 horas. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un ajuste posterior según Tukey ($p<0,05$) en la biomasa seca para establecer las diferencias en el crecimiento de *U. brizantha* entre los tratamientos de suelo con crudo mediano, pesado, extrapesado o ripio de perforación respecto al control sin crudo o ripio (Tabla 2).

Las muestras de suelo, mezclas suelo-hidrocarburo de los ensayos 1, 2, 3 y 4, se colocaron en bolsas plásticas, identificándolas según su tratamiento en todos los intervalos de muestreo. Se determinaron los parámetros establecidos en el Decreto 2.635 (pH, conductividad eléctrica, cloruros, aceites y grasas, relación de adsorción de sodio, aluminio intercambiable y saturación con bases) [22]. Además, se determinó el contenido de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), la salinidad, las bases intercambiables, la capacidad de intercambio catiónico, respiración edáfica (CO_2) y la actividad enzimática dehidrogenasa (ADH). La frecuencia de análisis fue según los días de muestreos de plantas y cada análisis físico químico se realizó por tres réplicas (Tabla 3).

Tabla 2. Diseño experimental de los ensayos 1, 2, 3 y 4

Tratamientos	Planta *Urochloa Brizantha*	Fertilización P/N (g/m²)	BIORIZE® (% p/p)	Estiércol de Ave (% p/p)	Biomasa Vegetal (% p/p)	Crudo / AyG en ripio (% p/p)
Ensayo 1 (Tiempo de muestreos: 30, 60 y 90 días). Área de recipiente: 0,075 m²						
Control	Sí	8P-15N	5	2	0	0
Crudo mediano	Sí	32P-60N	5	2	0	5
Crudo pesado	Sí	60N-32P	5	2	0	5
Control	No	8P-15N	5	2	0	0
Crudo mediano	No	32P-60N	5	2	0	5
Crudo pesado	No	32P-60N	5	2	0	5
Ensayo 2 (Tiempo de muestreos: 60, 90 y 150 días). Área de recipiente: 0,0153 m²						
Control	Sí	8P-15N	0	2,5	5	0
Crudo pesado	Sí	32P-60N	0	2,5	5	4
Crudo extrapesado	Sí	32P-60N	0	2,5	5	2,5
Control	No	8P-15N	0	2,5	5	0
Crudo pesado	No	32P-60N	0	2,5	5	4
Crudo extrapesado	No	32P-60N	0	2,5	5	2,5
Ensayo 3 (Tiempo de muestreos: 60, 120 y 180 días). Área de recipiente: 0,0314 m²						
Control	Sí	8P-15N	0	1,5	5	0
Control	No	8P-15N	0	1,5	5	0
Crudo pesado	Sí	32P-60N	0	1,5	5	3
Crudo pesado	No	32P-60N	0	1,5	5	3
Crudo extrapesado	Sí	32P-60N	0	1,5	5	3
Crudo extrapesado	No	32P-60N	0	1,5	5	3
Ensayo 4 (Tiempo de muestreos: 60, 120 y 180 días). Área de recipiente: 0,0314 m²						
Control	Sí	8P-15N	0	2,5	5	0
Ripio Base aceite mineral	Sí	32P-60N	0	2,5	5	2
Ripio Base aceite mineral	Sí	32P-60N	0	2,5	5	3
Ripio Base aceite mineral	Sí	32P-60N	0	2,5	5	4
Ripio Base aceite mineral	Sí	32P-60N	0	2,5	5	5

Tabla 3. Métodos utilizados para las determinaciones químicas

Parámetro	Método
pH	EPA 9045C [10]
Cloruros (Cl^-) (ppm)	A.S.T.M 4500 [11]
Conductividad eléctrica (CE) mS/cm)	A.S.T.M 2520 A [12]
Aceites y grasas (AyG) (%)	EPA 3540 [13]
Saturados y aromáticos	AE-0207 [14]
Aluminio intercambiables (Al^{+3}) (%)	EPA 3052 [15, 16, 17]
Bases Intercambiables (BI) (meq/100 g suelo)	EPA 3052 [15, 16, 17]
Capacidad de intercambio catiónico (CIC) (meq/100 g Suelo)	EPA 3052 [15, 16, 17]
Saturación de bases (%SB)	EPA 3052 [15, 16, 17]
Relación de adsorción de sodio (RAS)	Pasta saturada EPA 3052 [18, 19]
Actividad enzimática dehidrogenasa (g TPF/g muestra/día)	[17]
Respiración edáfica (CO_2)	[18]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Crecimiento de la especie *Urochloa brizantha*

Los resultados de la producción de biomasa seca total por recipiente de la especie vegetal en los ensayos 1, 2, 3 y 4 se presentan en la Tabla 4. Se observó una reducción en el crecimiento de la especie vegetal en los ensayos 1, 2 y 3, con respecto al control sin crudo. Una de las posibles causas es la toxicidad del crudo sobre las semillas de *U. brizantha.* Amakiri *et al.,* 1994 [8], observaron que la disminución en el porcentaje de germinación se atribuye principalmente a las características físicas del crudo (Beniboye: 26° API), el cual constituye una barrera para la entrada de agua y oxígeno a la semilla y cuando penetra en ella, puede ser tóxico para el posterior desarrollo de los embriones . En la siembra sexual, el hidrocarburo puede potencialmente actuar como barrera física en las raíces de la *Urochloa brizantha o Urochloa decumbens* para la adsorción de nutrientes y agua, lo que conlleva a una reducción en su crecimiento [1, 6,7].

Otra de las posibles causas en la reducción del crecimiento de la *U. brizantha*, es la pronunciada producción de biomasa aérea con respecto a la radical (relación vástago/raíz) [20]. Se ha señalado que la exposición a concentraciones altas de petróleo inhibe el crecimiento vegetativo y reduce la biomasa vegetal de pastos *(Echinochloa polystachya y Brachiaria mutica)* y de ciperáceas *(Cyperus spp.)* [20, 21]. El petróleo en el suelo puede reducir el crecimiento vegetativo debido a sus propiedades fitotóxicas [22-24], aunque la intensidad del daño depende del tipo de petróleo [24].

El promedio en la producción de biomasa seca en el tratamiento con 5% de crudo mediano fue 0,27 g/m^2 con una reducción en el crecimiento de 83%, mientras que al 5% p/p de crudo pesado fue 0,07 g/m^2 con una reducción en el crecimiento de 96%, con respecto al control sin crudo. Estos resultados sugieren que la especie vegetal *U. brizantha* tolera el 5% p/p de crudo mediano, mientras que en los microcosmos con 4 y 5% p/p de crudo pesado el crecimiento es menor y en algunos microcosmos se observó que las plantas marchitaron. En mezclas de suelo con 2,5% p/p de crudo extrapesado la planta tuvo un crecimiento satisfactorio, siendo mayor que en el presentado en el control sin crudo, esto posiblemente es por el aumento del espacio poroso total y a la acción del crudo que actúa como mejorador de las características físicas (agregados) del suelo o la heterogeneidad de la mezcla suelo-crudo [2-3].

En el ensayo 2, el tratamiento con 4% p/p de crudo pesado la producción de biomasa seca fue 0,07 g/m^2 con un 95% de reducción en el crecimiento con respecto al control, mientras que en el tratamiento con 2,5% p/p de crudo extrapesado fue 1,18 g/m^2, siendo mayor que el control. En los controles sin crudo luego de 90 días se obtuvo un valor de 0,34 g/m^2, mientras que a los 150 días fue 0,43 g/m^2.

El crecimiento fue mayor en el tratamiento de suelo mezclado con 2,5% p/p que en el control sin crudo, por esta razón se presentaron diferencias significativas en la producción de biomasa seca al realizar comparaciones de promedios estadísticos (ANOVA). Esto es influenciado por las características físicas (viscosidad) del crudo extrapesado, el cual impide la homogeneización de la mezcla suelo-hidrocarburo y favorece la formación de micro y macroagregados que mejoran el espacio poroso total del suelo, facilitando la entrada de agua, nutrientes y raíces en el suelo y por consecuencia un mayor

Tabla 4. Biomasa seca de *Urochloa brizantha* en los ensayos 1, 2, 3 y 4

Tratamientos	Crudo (%)	Promedio de Biomasa seca acumulada (g/m²) *(σ)			Estadística: ANOVA Tukey (t=tukey; p<0,05)
Ensayo 1	**Días**	**30**	**60**	**90**	**90**
Control	0	0,26 (0,18)	1,69 (1,40)	1,55 (0,16)	-
Crudo mediano	5	0,04 (0,02)	0,10 (0,07)	0,27 (0,17)	Se observaron diferencias significativas con respecto al control
Crudo pesado	5	0,02 (0,01)	0,04 (0,02)	0,07 (0,01)	Se observaron diferencias significativas con respecto al control
Ensayo 2	**Días**	**90**		**150**	**150**
Control	0	0,36 (0,02)		0,43 (0,007)	-
Crudo pesado	4	0,02 (0,002)		0,07 (0,02)	Se observaron diferencias significativas con respecto al control
Crudo extrapesado	2,5	0,18 (0,32)		1,18 (0,08)	Se observaron diferencias significativas con respecto al control
Ensayo 3	**Días**	**60**	**120**	**180**	**180**
Control	0	561,77 (3,95)	907,53 (2,34)	2095,57 (2,07)	-
Crudo pesado	3	268,86 (2,05)	502,01 (1,75)	1008,71 (9,27)	Se observaron diferencias significativas con respecto al control
Crudo extrapesado	3	401,23 (2,91)	531,65 (3,73)	2335,89 (1,79)	No se observaron diferencias significativas con respecto al control
Ensayo 4 / Días		**60**	**120**	**180**	**180**
Control		1667,32 (4,40)	2007,02 (2,12)	1910,18 (4,34)	-
2		1166,00 (6,54)	1071,97 (2,34)	1817,67 (5,19)	No se observaron diferencias significativas con respecto al control
3		1580,66 (1,17)	1401,49 (3,42)	1351,66 (5,32)	No se observaron diferencias significativas con respecto al control
4		1026,04 (4,00)	1262,19 (3,84)	1449,37 (7,85)	No se observaron diferencias significativas con respecto al control
5		693,488 (4,67)	1932,49 (7,86)	1704,36 (9,98)	No se observaron diferencias significativas con respecto al control

*(σ: Desviación estándar entre paréntesis)

crecimiento de la *U. brizantha*.

En el ensayo 3, la producción de biomasa seca en el tratamiento con 3% p/p de crudo pesado fue 1.009 g/m^2 evidenciando una reducción en el crecimiento de 52% con respecto al control sin crudo, mientras que en los tratamientos con 3% p/p de crudo extrapesado fue de 2.336 g/m^2. Este último valor resultó menor al obtenido en el microcosmo control sin crudo (Tabla 4).

En general, se observaron diferencias significativas en el crecimiento de la *U. brizantha* en todos los tratamientos evaluados (ensayos 1, 2, 3 y 4), siendo mayor el crecimiento en los microcosmos controles que en los tratamientos con crudo mediano (5% p/p), crudo pesado (3, 4 y 5% p/p) y crudo extrapesado (3% p/p) ($p<0,05$). Colombo *et al.*, 2007 [25] señala que los cambios químicos en el pH, la conductividad eléctrica y la relación de adsorción de sodio en el suelo al incorporar crudos mediano, pesado o extrapesado son las principales causas de las diferencias en el crecimiento vegetal entre los microcosmos evaluados.

En los microcosmos con dosis de 2, 3, 4 y 5% p/p AyG en ripio, la producción de biomasa seca fue 1.818; 1.352; 1.449 y 1.704 g/m^2 respectivamente; lo cual corresponde con 5; 29; 24 y 11% de reducción del crecimiento con respecto al control sin ripio. No obstante, no se observaron diferencias significativas ($p<0,05$) en el crecimiento de *U. brizantha* al incorporar 2, 3, 4 y 5% p/p AyG en ripio con respecto al suelo sin ripio. Los resultados indican que *U. brizantha* tolera contenidos de AyG de 2, 3, 4 y 5% p/p en ripio. Posiblemente, la adición del ripio aporta minerales y actúa como mejorador de las características físicas (estabilidad de agregados, espacio poroso total y estructura) del suelo [1, 25].

Los resultados obtenidos en el ensayo 4 fueron similares a los obtenidos por Colombo, 2002, quien evaluó el efecto de concentraciones de 2, 3, 4 y 5% p/p de AyG en ripios base aceite mineral, sobre la planta de maíz (*Zea mays*) evidenciando que la máxima concentración que tolera esta especie vegetal fue de 3% p/p. Así mismo, en ensayos con mezclas de suelo y 3% p/p de ripio (base aceite mineral), sembrados con *U. brizantha* o *Cynodon nlemfuensis*, se encontró que la máxima dosis que toleran las especies vegetales es de 3% p/p de AyG en ripio [1].

El crecimiento de *U. brizantha* se ve favorecido en presencia de ripios impregnados con fluidos base aceite mineral. Colombo *et al*., 2006, señalan que los fluidos base aceite mineral representan una estrategia ambiental adecuada dado su bajo impacto ambiental (no tóxico y biodegradables), sobre todo cuando se aplican en procesos de biorremediación de suelos mezclados con dichos desechos [1, 5].

Evaluación química de los microcosmos

Algunos investigadores señalan que los cambios físicos y químicos (estructura, capacidad de retención de agua, pH, conductividad eléctrica (CE), relación de adsorción de sodio (RAS), cloruros (Cl^-) y concentración de hidrocarburos) cuando se incorpora crudo o ripio al suelo hacen que las especies vegetales experimenten cambios en su crecimiento para adaptarse a las nuevas condiciones del medio, disminuyendo así su rendimiento por área [1, 24-28].

Los cambios físicos y químicos en el suelo, luego de incorporar hidrocarburos producen por una parte, un desbalance nutricional que limita el desarrollo de las plantas [26, 28, 30]. Los análisis físicos, químicos y biológicos seleccionados para los ensayos 1, 2, 3 y 4 permiten monitorear el proceso de fitorremediación de suelos contaminados con desechos provenientes de las actividades petroleras, particularmente con cortes de perforación impregnados con aceite mineral y crudos con diferentes grados API.

La CE y el contenido de Cl^- aumentaron al añadir 5% p/p de crudo mediano, 3, 4 ó 5% p/p de crudo pesado ó 2, 3, 4 y 5% p/p de AyG en ripio al suelo respecto al control sin crudo o ripio (ensayos 1, 2, 3 y 4).

En los microcosmos con 2,5 y 3% p/p crudo extrapesado no se observaron variaciones en la CE ni cloruros. Al realizar la mezcla suelo-crudo extrapesado se forman aglomerados que dificultan la homogeneización de la muestra.

Durante los ensayos, el pH osciló entre 6 a 8, lo que le confiere al suelo con crudo o ripio en los diferentes tratamientos un carácter de moderadamente a ligeramente ácido o ligeramente alcalino en el caso de mezclas de suelo con ripio [27]. Al añadir 5%p/p de crudo mediano o pesado el pH del suelo disminuye, posiblemente por la adición de estiércol de ave a la mezcla, lo cual puede producir ácidos en los procesos de mineralización y descomposición que intervienen en los intercambios iónicos en el suelo [8, 16, 24]. Por otro lado, se ha reportado que las gramíneas son susceptibles a cambios de pH, CE y Cl^- entre otros al añadir hidrocarburos al suelo [1, 24-27].

Un parámetro físico del suelo importante para el crecimiento de *U. brizantha* es la estructura. La estructura posiblemente pudo cambiar por efecto de la adición de desecho al suelo, lo cual también afecta potencialmente la capacidad de retención de humedad. Los cambios físicos del suelo producen una reducción sustancial de los microporos y macroporos restándole aireación (espacio poroso total) e inhibiendo de esta manera los procesos de mineralización de los compuestos orgánicos y la disponibilidad de nutrientes para las especies vegetales [19, 27].

En relación a los parámetros de saturación con bases

(%SB), la capacidad de intercambio catiónico (CIC), las bases intercambiables (BI) y la RAS no presentaron cambios significativos luego de incorporar 5% p/p de crudo mediano; 3, 4 ó 5% p/p de crudo pesado; 2, 3, 4 ó 5% p/p de AyG en ripio al suelo, respecto al control sin crudo o ripio (ensayos 1, 2, 3 y 4). La especie *U. brizantha* tiene dificultad en su rendimiento en suelos mal drenados, déficit de minerales, pH menores 6,5 y CE mayores a 2 mS/cm [9, 21].

Remoción de las fracciones biodegradables de hidrocarburos (saturados y aromáticos) en los microcosmos

En la Tabla 5, se presentan los resultados de los porcentajes de AyG, hidrocarburos saturados y aromáticos. En el ensayo 1, el contenido de AyG disminuyó 40%, mientras que en el tratamiento con 5% p/p de crudo pesado disminuyó 20%. En los microcosmos con 5% p/p de crudo mediano y 5% p/p de crudo pesado sin plantas, se obtuvieron 29 y 24% de remoción de AyG, respectivamente. Algunos autores recomiendan tomar en cuenta las pérdidas por volatilización y cuantificar la cantidad de hidrocarburo acumulada en los tejidos vegetales para un mejor balance de masas de esta fracción [1, 24].
Para estimar la disminución de los compuestos orgánicos biodegradables, se determinaron las fracciones de saturados y aromáticos en los ensayos que contenían desechos petrolizados. La remoción de hidrocarburos saturados y aromáticos en los tratamientos en suelos mezclados con 5% p/p de crudo mediano o pesado con plantas fue mayor a 50%, mientras que la remoción de aromáticos en los microcosmos con y sin plantas con 5% p/p de crudo pesado fue menor a 30%.

En mezclas de suelo con 5% p/p de crudo mediano o pesado en presencia con *U. brizantha*, no se observaron diferencias significativas en las remoción en el contenido de hidrocarburos saturados con respecto a los microcosmos sin plantas, mientras que en suelo mezclado con 5% p/p de crudo mediano o pesado con plantas, si se observaron diferencias significativas en el contenido de hidrocarburos aromáticos con respecto a los microcosmos sin plantas ($p<0,05$), luego de 90 días de estudio (ensayo 1). Estos resultados sugieren que las plantas favorecen la biodegradación de las fracciones de saturados y aromáticos contenidas en las mezclas.

En los microcosmos con 4% p/p de crudo pesado y *U. brizantha,* la remoción de saturados y aromáticos fue de 60% y 56% respectivamente, mientras que en el mismo tratamiento sin *U. brizantha* fue 31 y 44%, respectivamente. Los resultados demuestran que en suelos con 4% p/p de crudo pesado con U. brizantha ocurre una mayor remoción de las fracciones biodegradables respecto al tratamiento sin plantas, luego de 150 días de ensayo (Ensayo 2 y Tabla 5). Estos resultados sugieren que la gramínea en sinergia con la actividad degradadora de los microorganismos asociados a la rizósfera tuvieron una mayor capacidad de remover los compuestos orgánicos presentes en las mezclas suelo-hidrocarburo.

Se observan diferencias significativas en el contenido de hidrocarburos saturados entre los tratamientos con 4% p/p de crudo pesado con plantas respecto al control sin plantas ($p<0,05$). No se observan diferencias significativas en las fracciones saturados y aromáticos entre el tratamiento con 2,5% p/p de crudo extrapesado y el control sin plantas, luego de 150 días de estudio ($p<0,05$).

La remoción de hidrocarburos saturados y aromáticos en los tratamientos con 3% p/p de crudo pesado en presencia de plantas fue 39 y 59%, mientras que en mezclas con 3% p/p de crudo pesado sin plantas fue 42 y 52%. En los microcosmos con 3% p/p de crudo extrapesado con plantas, la remoción de saturados y aromáticos fue 33 y 32%, mientras que en ausencia de *U. brizantha* fue 22 y 24%. No se observaron diferencias significativas en el contenido de saturados entre los tratamientos con y sin plantas al 3% p/p de crudo pesado o extrapesado, mientras que si observaron diferencias significativas en el contenido de aromáticos entre los tratamientos antes descritos a los 180 día de estudio ($p<0,05$) (Ensayo 3).
En el ensayo 4 se observaron diferencias significativas en el contenido de saturados con 2 y 3% p/p de AyG en ripio con respecto a 4% p/p, mientras que en el contenido de aromáticos se observaron diferencias significativas con 3% p/p de AyG en ripio con respecto a 5% p/p ($p<0,05$) en 180 días de ensayo. Esto sugiere que en mezclas con ripio, acondicionadores orgánicos y fertilizantes inorgánicos, las relaciones de C/N y C/P son apropiadas para que el proceso de fitorremediación sea más eficiente.

Al comparar los ensayos 1, 2, 3 y 4, la remoción de las fracciones biodegradables en los tratamientos con 5% p/p de crudo mediano, 3, 4 ó 5% p/p de crudo pesado y 2, 3, 4 y 5% p/p de AyG en ripio muestran la misma tendencia. Al utilizar *U. brizantha* se logra una mayor remoción de las fracciones biodegradables, comparado con los microcosmos sin plantas. Este resultado evidencia la tolerancia de esta gramínea y de su potencial uso para remediar suelos impregnados con compuestos orgánicos.

En función de la susceptibilidad al ataque microbiano (biodegradación), los hidrocarburos evaluados pueden categorizarse de la siguiente manera: ripio base aceite mineral > crudo mediano > crudo pesado > crudo extrapesado.

Actividad enzimática dehidrogenasa y respiración edáfica

La actividad de la dehidrogenasa (ADH) es una medida indirecta de la degradación microbiana de compuestos orgánicos en el suelo [31, 32]. Esta enzima no es estabilizada por coloides orgánicos (sustancias húmicas) e inorgánicos (arcillas) del suelo [33]. El análisis de ADH ha sido propuesto

Tabla 5. Degradación de hidrocarburos, actividad enzimática deshidrogenasa (AED) y producción de CO_2 en los ensayos 1, 2, 3 y 4

Tratamientos	Crudo mediano (5% p/p)				Crudo mediano (5% p/p)				Crudo Pesado (5% p/p)				Crudo Pesado (5% p/p)			
Ensayo 1																
Planta: *Urochloa brizantha*	Si				No				Si				No			
Tiempo (días)	0	30	60	90	0	30	60	90	0	30	60	90	0	30	60	90
Aceites y grasas (% p/p)	4,90	2,93	3,90	2,87	4,90	3,03	3,01	3,45	4,90	3,91	3,93	4,28	4,90	3,90	3,49	4,09
g de crudo/g de muestra	0,048	0,029	0,039	0,029	0,048	0,030	0,030	0,034	0,054	0,039	0,039	0,043	0,054	0,039	0,035	0,041
Remanente de saturados g/g muestra	0,016	0,005	0,003	0,005	0,016	0,005	0,004	0,005	0,007	0,003	0,003	0,003	0,007	0,003	0,002	0,003
Remoción de saturados (%)	0	69	81	69	0	69	75	69	0	57	57	57	0	57	71	57
Remanente de aromáticos g/g muestra	0,019	0,008	0,011	0,008	0,019	0,007	0,009	0,012	0,016	0,012	0,010	0,012	0,016	0,011	0,008	0,013
Remoción de aromáticos (%)	0	58	42	58	0	63	53	37	0	25	38	25	0	31	50	19
Ensayo 2	**Crudo pesado (4% p/p)**				**Crudo pesado (4% p/p)**				**Crudo extrapesado (2,5% p/p)**				**Crudo extrapesado (2,5% p/p)**			
Planta: *Urochloa brizantha*	Si				No				Si				No			
Tiempo (días)	0	60	90	150	0	60	90	150	0	60	90	150	0	60	90	150
Aceites y grasas (% p/p)	3,80	3,27	3,08	2,68	3,69	2,68	2,81	2,54	2,35	1,88	1,36	1,25	2,45	1,56	1,72	1,18
g de crudo/g de muestra	0,038	0,033	0,031	0,027	0,037	0,027	0,028	0,025	0,024	0,019	0,014	0,013	0,025	0,017	0,017	0,012
Remanente de saturados g/g muestra	0,0033	0,0028	0,0023	0,0012	0,0029	0,0026	0,0017	0,0020	0,0013	0,0008	0,0007	0,0006	0,0012	0,0008	0,0010	0,0007
Remoción de saturados (%)	0	15	30	60	0	10	41	31	0	39	46	54	0	33	16	41
Remanente de aromáticos g/g muestra	0,009	0,008	0,007	0,004	0,007	0,005	0,006	0,0039	0,004	0,0035	0,0036	0,0029	0,005	0,0042	0,0038	0,0039
Remoción de aromáticos (%)	0	11	22	56	0	29	14	44	0	13	10	28	0	16	24	22
Ensayo 3	**Crudo pesado (3% p/p)**				**Crudo pesado (3% p/p)**				**Crudo extrapesado (3% p/p)**				**Crudo extrapesado (3% p/p)**			
Planta: *Urochloa brizantha*	Si				No				Si				No			
Tiempo (días)	0	60	120	180	0	60	120	180	0	60	120	180	0	60	120	180
Aceites y grasas (% p/p)	3,35	2,41	2,63	2,50	2,68	2,55	2,37	2,15	3,05	2,37	2,35	2,30	3,27	2,60	2,42	2,19
g de crudo/g de muestra	0,034	0,024	0,026	0,03	0,03	0,03	0,023	0,03	0,03	0,023	0,024	0,023	0,032	0,03	0,024	0,021
Remanente de saturados g/g muestra	0,0028	0,0023	0,0016	0,0019	0,0033	0,0019	0,0019	0,0018	0,0024	0,0019	0,0018	0,0018	0,0023	0,0019	0,0017	0,0018
Remoción de saturados (%)	0	18	43	32	0	42	42	45	0	21	25	25	0	17	26	22
Remanente de aromáticos g/g muestra	0,0134	0,009	0,006	0,0059	0,0087	0,0065	0,0054	0,0042	0,0129	0,009	0,007	0,0088	0,0134	0,010	0,012	0,099
Remoción de aromáticos (%)	0	33	55	56	0	25	37	52	0	30	46	32	0	25	10	24
AED (g TPF/g. muestra/día)	0,030	0,016	0,022	0,002	0,04	0,01	0,03	0,01	0,060	0,008	0,014	0,001	0,081	0,002	0,017	0,001
CO_2 (mg/mg muestra)	6,38	3,81	5,92	5,90	6,38	3,81	5,92	5,90	8,86	4,16	5,31	3,42	10,51	4,10	4,95	4,63
Ensayo 4	**Aceites y grasas en ripio (2% p/p)**				**Aceites y grasas en ripio (3% p/p)**				**Aceites y grasas en ripio (4% p/p)**				**Aceites y grasas en ripio (5% p/p)**			
Planta: *Urochloa brizantha*	Si				Si				Si				Si			
Tiempo (días)	0	60	120	180	0	60	120	180	0	60	120	180	0	60	120	180
Aceites y grasas (% p/p)	2,10	0,70	0,50	0,19	3,08	0,27	0,37	0,19	4,05	0,85	0,53	0,49	4,87	1,71	0,91	0,61
g de crudo/g de muestra	0,021	0,007	0,005	0,002	0,031	0,003	0,004	0,002	0,041	0,008	0,005	0,005	0,049	0,017	0,009	0,006
Remanente de saturados g/g muestra	0,0117	0,0049	0,0029	0,0006	0,0177	0,0019	0,0022	0,0006	0,0225	0,0061	0,0029	0,0017	0,027	0,0219	0,0051	0,002
Remoción de saturados (%)	0	58	75	95	0	89	88	96	0	73	87	92	0	19	81	93
Remanente de aromáticos g/g muestra	0,007	0,0005	0,0007	0,0002	0,0037	0,0002	0,0005	0,0002	0,0057	0,001	0,0008	0,0003	0,014	0,001	0,0011	0,0005
Remoción de aromáticos (%)	0	96	90	97	0	95	87	95	0	83	86	95	0	93	92	96
AED (g TPF/g. muestra/día)	0,04	0,59	0,39	0,38	0,16	1,35	0,71	0,59	0,06	1,05	0,92	0,66	1,37	0,77	0,30	0,49
CO_2 (mg/mg muestra)	12,64	11,89	11,06	5,91	25,44	18,84	11,51	5,69	20,25	24,13	19,05	17,49	27,81	22,98	20,76	22,88

como un indicador de la actividad biológica del suelo y es uno de los métodos comúnmente usados para determinar la actividad metabolica de los microorganismos [18, 34]. La correlación positiva encontrada entre la ADH con otros parámetros involucrados con la actividad biológica del suelo tales como: la relación carbono-biomasa/carbono orgánico total y la respiración edáfica o basal (CO_2) justifican el empleo de la AED com un índice de actividad microbiana [34-35].

En la Tabla 5 se observan los cambios en la ADH y la respiración edáfica (CO_2) de los ensayos 3 y 4. En general, al mezclar suelo con 3% p/p de crudo pesado o 3% p/p extrapesado (ensayo 3), 2, 3, 4, y 5% p/p de aceites y grasas en ripio base aceite mineral (ensayo 4), los valores ADH y CO_2 iniciales (0 días) son mayores que a los 60, 120 y 180 días de estudio, lo cual coincide con reportes previos donde señalan incrementos en la actividad de esta enzima y CO_2 al mezclar suelo con hidrocarburo [37-39]. Se ha encontrado que la adición de materia orgánica aumenta la actividad de los microorganismos del suelo, y que, particularmente la adición de biomasa vegetal al suelo, produce aumentos en la actividad enzimática dehidrogenasa [34-37].

Se ha reportado que ADH y la producción de CO_2, disminuye con el tiempo a medida que los compuestos orgánicos van siendo degradados en el suelo [32, 33, 40]. Sin embargo, Claassens *et al*., 2006, encontraron que la adición de hidrocarburos de petróleo al suelo disminuye inicialmente el potencial de la enzima dehidrogenasa, seguida de un subsecuente incremento en dicha actividad; posiblemente debido a una completa adaptación de los microorganismos sobre dicha fuente de carbono [39-41]. Los resultados obtenidos en los ensayos 3 y 4, coinciden con lo descrito anteriormente, ya que se observa una disminución de la ADH y en la producción de CO_2 en la medida en que los hidrocarburos (saturados y aromáticos) se van biodegradando (Tabla 5).

CONCLUSIONES

1. La especie vegetal *Urochloa brizantha* tolera concentraciones de 5% p/p de crudo mediano; 3, 4 y 5% p/p de crudo pesado y 2,5 y 3% p/p de crudo extrapesado, 2, 3, 4 y 5% p/p de aceites y grasas en ripios base aceite mineral, siendo una excelente candidata para el proceso de fitorremediación.

2. La especie vegetal *Urochloa brizantha* estimula positivamente los procesos de biodegradación de hidrocarburos tal como se demostró con los porcentajes de remoción de aceites y grasas en los ensayos 1, 2, 3 y 4.

3. Al incorporar en el suelo 5% p/p de crudo mediano; 3, 4 ó 5% p/p de crudo pesado y 2,5 ó 3% p/p de crudo extrapesado, se produce una reducción en el crecimiento de *Urochloa brizantha* respecto al tratamiento control sin crudo, siendo el pH, cloruros y conductividad eléctrica los parámetros más limitantes para su desarrollo.

REFERENCIAS

[1.] Colombo, P. La fitorremediación como método natural de disminución de hidrocarburos en suelos de Santa Bárbara (Estado Monagas). Tesis de Postgrado. Universidad Católica Andrés Bello. Dirección general de estudios de Postgrado. Área de Ingeniería. Postgrado de Ingeniería Ambiental. Caracas. Venezuela. 2002.

[2.] Gaceta Oficial de la República de Venezuela 5.212. Fecha del 3 de agosto de 1998. Normas para el control de la generación y manejo de desechos peligrosos. Decreto Nº 2.635. Nº Extraordinario. Caracas. Venezuela. 1998.

[3.] ENVIRONMENTAL PROTECTION (EPA 542-B-99-003). Phytoremediation Resource Guide. http://www.epa.gov/tio.1999.

[4.] The Interstate Technology and Regulatory Cooperation (ITRC). Phytoremediation Decision Tree, Prepared by: Work Group Phytoremediation Work Team. November. http://www.itrcwep.org. 1999.

[5.] Colombo, P., Durán M., Salcedo, M., Zamora, E., Carrillo, V. y Arias, M. Importancia del Uso de Productos Biodegradables y no Tóxicos en Actividades de la Industria Petrolera. VI Seminario Internacional de Fluidos de Perforación, Terminación y Cementación de Pozos de Petróleo. Isla de Margarita, Venezuela. 2006.

[6.] Merkl, N., Schultze-Kraft, R., and Infante, C. Phytoremediation in the tropics Influenece of heavy crude oil on root morphological characteristcs of graminoids. *Envir. Pollution.* 138: 86-91. 2005.

[7.] Merkl, N., Schultze-Kraft, R. and Arias, M. Effect of the tropical grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf on microbial population and activity in petroleum-contaminated soil. 2005.

[8.] Amakiri, J., and Onofeghara, F. Effects of Crude Oil Pollution on the Germination of *Zea mays and Capsicum frutescen*. Environmental Pollution. 35:159-167 pp. 1994.

[9.] Environmental Protection Agency (EPA 9045 C). Método de medición de pH. 1980.

[10.] American Society for Testing and Materials (A.ST.M 4500). Medición de Cloruros. 1988.

[11.] American Society for Testing and Materials. Standard

Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW 2520 A). Medición de Conductividad eléctrica y Salinidad. Washington D.C. 1992.

[12.] Environmental Protection Agency (EPA 3540). Método de Extracción Soxhlet para medición de Grasas y Aceites. 1994.

[13.] Norma AE-0207. Determinación de Saturado, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) por Cromatografía de Capa Fina Acoplada a un Detector de Ionización a la Llama (TCL/FID). 2001.

[14.] Environmental Protection Agency (EPA 3052). Método de Medición de Metales pesados y no pesados. 1995.

[15.] Kingston, H. M., Walter, P. J., Lorentzen, E. and Lusnak, G. P. The Performance of Leaching Studies on Soil SRMs 2710 and 2711. Report to NIST Office of Standard Reference Materials, Duquesne University, Pittsburgh, PA. 1994.

[16.] Kingston, H. M. and Jassie, L. B. Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice. Eds.; Professional Reference Book Series; American Chemical Society: Washington, DC. 1988.

[17.] Casida, L.E., Klein D.A. and Santoro, T. Soil Dehydrogenase Activity. Soil Science. 98: 371-376. 1964.

[18.] Alef, K. and Nannipieri, P. Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press. San Diego. 1998.

[19.] Ortiz, O.M. Bioensayos con *Cyperus* elegans para la determinación del potencial fitotóxico de suelos contaminados con hidrocarburos en el pantano de Santa Alejandrina, Veracruz. Tesis. UNAM. México. 112 pp. 2001.

[20.] Rivera-Cruz, M. y Trujillo-Narcía, A. Estudio de toxicidad vegetal en suelos con petróleos nuevo e intemperizado. Interciencia 29: 369-376. 2004.

[21.] Chaîneau, HC., Morel, L.J. and Oudot, J. Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. J. Envir. Qual. 26: 1478-1483. 1997.

[22.] Chaîneau, HC., Morel, L.J., Oudot, J. Biodegradation of fuel oil hydrocarbons in the rhizosphere of maize (*Zea mayz L.*). J. *Envir. Qual.* 29: 569-578. 2000.

[23.] Rivera-Cruz, M., Trujillo-Narcía, A., Miranda de la Cruz, M. y Maldonado, E. Evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleos nuevo e intemperizado mediante ensayos con leguminosas. Interciencia. 2005.

[24.] Hernández-Valencia, I. y Mager, D. Uso de *Panicum maximum* y *Brachiaria brizantha* para fitorremediar suelos contaminados con un crudo de petróleo liviano. Bioagro 15(3): 149-155. 2003.

[25.] Colombo, P., Zamora, E., Durán, M., Figueras, J., Rivas, C., Salcedo, M. y Arias, M. Fitorremediación de Compuestos Orgánicos Petrolizados en Suelos de Sabana Mezclados con Ripios de Perforación Base Aceite Mineral, Mediante la Especie Vegetal: *Urochloa brizantha*. XVII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo León Guanajuato, 17-21 de Septiembre México. 2007.

[26.] Zamora, E. y Colombo, P. Fitorremediación de mezclas de suelo con ripio mediado por las especies vegetales *Urochloa brizantha* y *Phaseolus vulgaris* en condiciones de Invernadero. VI Convención Internacional sobre el Medio Ambiente y Desarrollo, 02-06 Julio. La Habana Cuba. 2007.

[27.] Casanova, O. Introducción a la Ciencia del Suelo. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Agronomía. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico Caracas. Venezuela. Capítulo 6. 1991.

[28.] Pla, A. y Lobo, D. Regulación del régimen hídrico de suelos bajo agricultura de secano en Venezuela mediante la aplicación superficial de emulsiones de asfalto. Instituto de Edafología, Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. *Rev. Facultad de. Agronomía,* Maracay .137-163. 1983.

[29.] Bravo, L. *Relaciones Metabólicas de los Mecanismos de Absorción de iones en raíces de Zea mays L.* Universidad Central de Venezuela. Tesis Doctoral. 3-25 pp.

[30.] Ladd, J. 1978. Orin and range of enzymes in soil. In: Soil Enzymes. R. Burns (Ed.). Academic Press Inc., New York. 51-96 pp. 1980.

[31.] Skujins, J. History of Abiotic Soil Enzyme Reserch. In: Soil Enzymes. Burs R. G. (Ed.). Academic Press, Inc., London. 1-49 pp. 1978.

[32.] Rossel, D., Tarradelas, J., Bitton, G. and Morel, J. Use of Enzymes in Soil Ecotoxicology: a case for dehidrogenese and hydrolytic enzymes. In: Soil Ecotoxicology. J. Tarradelas, G. Bitton and D. Rossel (Eds.). Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 99. 179-206. 1997.

[33.] Trevors, J. 1984. Dehidrogenase Activity in Soil. A

comparison between the INT and TTC assay. *Soil Biol.* Biochem. 16:673-674.

[34.] Reddy, G. and Faza, A. Dehidrogenase Activity in Sludge Amended Soil. Soil Biol. Biochem. 21: 327-331. 1989.

[35.] Acosta, Y. y Paulini, J. Actividad de la Enzima Dehidrogenasa en un Suelo Calciorthids Enmendado con residuos Orgánicos. Agronomía Tropical. 55 (2). Maracay. Venezuela. 2005.

[36.] Margesin, R., Zimmerbauer, A. and Schinner, F. Monitoring of Bioremediation by Soil Biological Activities. Chemosphere. 40: 339-346. 2000.

[37.] Marin, J.A. y Hernandez T., García, C. Bioremediation of Oil Refinery Sludge by Landfarming in Semiarid Conditions: Influence on Soil Microbial Activity. *Envir. Research*. 98: 185-195. 2005.

[38.] Martínez, J. Uso del humus de Lombriz como Acondicionador Orgánico para el Proceso de Biorremediación de Suelos Mezclados con Ripios Base Aceite mineral Impregnados con Crudo Pesado. Tesis de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Biología. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 2007.

[39.] Carty, D. Y Priebe, W. Remediation of Salt-Affected Soils at Oil and Gas Production Facilities. Health and Environmental Sciences Department. API Publication Number 4663. *Americam Petroleum Institute*. Sectionv Four. 1997.

[40.] Claassens, Van Rensburg, R. y Van Rensburg, J. Evaluation of the Efficiency of Various Commercial Products for the Bioremediation of Hydrocarbon Contaminated Soil. *The Environmentalist*. 26: 51-62. 2006.

[41.] Arancon, N.Q., Edwards, C.A. and Bierman, P. Influences of Vermicompost on Field Strawberries: Part 2. Effects on Soil Microbiological and Chemical Properties. *Bioresource Technology*. 97: 831-840. 2006.

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS EN EL AIRE EN UN SECTOR AL NORESTE DE LA CIUDAD DE CARACAS

Beatriz C. Angulo Saldiña
PDVSA Intevep

Ysian del V. Sánchez González
PDVSA Intevep

Arcangelo G. Sena D´Anna
PDVSA Intevep

RESUMEN

Se determinó la concentración de siete poliaromáticos: acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y benzo(a)pireno, y del metil-naftaleno durante los meses de marzo, abril, septiembre y octubre de 2005 en el noreste de la ciudad de Caracas, zona caracterizada por un alto tráfico de vehículos. Los resultados indican que de los siete compuestos determinados, el fenantreno, el pireno y el fluoranteno presentaron las mayores concentraciones, mientras que el benzo(a)pireno el cual fue detectado en el 52% de las muestras captadas, se encontró en concentraciones menores al límite de cuantificación de la técnica (1,6 ng/m^3).

Por otra parte se observó un patrón de concentración durante los días de la semana que, unido a los resultados de las relaciones entre los poliaromáticos fluoranteno, fenantreno y pireno, permite inferir que la principal fuente de éstos podría ser el tráfico automotor.

DETERMINATION OF POLYCICLIC AROMATIC HIDROCARBON IN THE AIR AT NORTHEAST OF THE CARACAS CITY

ABSTRACT

Levels in air of seven poliaromatics: acenaphthene, anthracece, fluoranthene, pyrene, benzo-pyrene and metil naphthalene, were determined in a high traffic zone of Caracas city. The results indicate that phenanthrene, pyrene and fluoranthene presented the highest levels. The benzo(a) pyrene was found in 52% of the samples in levels lower than the quantification limit of the analytical technique (1.6 ng/m^3).

On the other hand, there was a pattern of concentration during the days of the week, in conjunction with the results of the relations between the polyaromatic fluoranthene, phenanthrene and pyrene can be inferred that the main source of these may be the automotive traffic.

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se hallan en el medio ambiente principalmente producto de reacciones de combustión de material fósil (carbón, derivados del petróleo) y vegetal. Una vez generados, pueden mantenerse en estado gaseoso o asociarse a partículas finas y entrar al organismo por las vías respiratorias. Algunos de estos compuestos son considerados nocivos para la salud ya que se clasifican como cancerígenos, mutagénicos o genotóxicos [1-2], esto hace primordial su estudio y constante evaluación en los monitoreos de calidad de aire.

Caracas es la ciudad más poblada de Venezuela y, adicionalmente, presenta gran actividad urbana y comercial por lo que es importante determinar la presencia de contaminantes potencialmente nocivos para la salud, tal como son los HAP. Este estudio tiene como alcance determinar la concentración en aire de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) [3] (acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, y benzo(a)pireno), además del metil-naftaleno que no está incluido en esta lista, en una zona de alto tráfico vehicular al noreste de la ciudad de Caracas, y establecer el origen de dichos contaminantes.

METODOLOGÍA

Método experimental

Se seleccionó como punto de muestreo la estación de calidad de aire de PDVSA Intevep (Fig. 1) ubicada en el sector Santa Eduvigis, entre la avenida Rómulo Gallegos y la Francisco de Miranda al noreste de la ciudad de Caracas. Este punto se considera de alta emisión por la cantidad de fuentes móviles presentes, siendo comparable con otros sectores de Caracas, tales como el centro y la zona noroeste de la ciudad [4]. Se realizaron dos campañas especiales de muestreo en el año 2005; la primera durante los meses de marzo y abril con la captación de un total de 10 muestras y la segunda durante los meses de octubre y noviembre con un total de 9 muestras. El método empleado para la toma y análisis de las muestras fue el TO13 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) [5] mediante el uso de un equipo de muestreo de alto volumen marca Tish Environmental, modelo TE 1000 PUF. Para la captación de cada muestra se hizo pasar un volumen conocido de aire a través de un filtro de cuarzo y una espuma de poliuretano durante 24 horas. Las muestras de poliaromáticos asociados a las partículas y el PUF se mantuvieron refrigeradas durante un período no mayor a 7 días y se extrajeron empleando una mezcla de hexano: dietiléter 90: 10 con un alto grado de pureza, mediante la técnica de Soxhlet. Cada extracto obtenido luego de 16 horas de reflujo, se concentró mediante arrastre por corriente de nitrógeno a través del equipo modelo Turbo Vap II, marca Zymark, hasta 1 mililitro (mL). Los extractos se inyectaron directamente al equipo de cromatografía de Gases/ Espectrometría de Masas Varian 3400/Saturn 2000 bajo el método 8270 de la Agencia de Protección Ambiental [6], empleando la columna capilar MDN-12 de Supelco (60 metros de largo, 0,32 mm de diámetro interno, espesor de la película de 0,25 µm). Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: inyección con un *split* de 12 mL/min, temperatura fija del inyector durante toda la corrida de 300 °C, temperatura inicial de la columna de 100 °C y una temperatura final de 300 °C, con un incremento lineal de 6 °C por minuto, empleando helio como gas de arrastre. Se aplicó la técnica SIS (*Selected Ion Storage*) del equipo de espectrometría de masas con el fin de mejorar la señal de los compuestos metil-naftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y benzo(a) pireno, y se cuantificó mediante estándar externo, empleando para ello patrones certificados de los poliaromáticos marca Chem Service. Se determinó el porcentaje de recuperación de la técnica y se garantizó la calidad de los resultados añadiendo una cantidad conocida de dos poliaromáticos deuterados marca Chem Service (naftaleno d-8 y acenafteno d-10) a cada muestra, antes de iniciar el proceso de extracción. Las concentraciones finales de los HAP deuterados permitieron estimar que el porcentaje de recuperación de la técnica fue de 76%.

Fig. 1. Ubicación del punto de captación de las muestras. Modificado del Software Google Earth Plus

Fig. 2. Imagen del área de estudio. Modificado del Software Google Earth Plus

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se puede observar que el fenantreno es el poliaromático que mostró la mayor concentración seguido por el pireno, fluoranteno, metil-naftaleno, antraceno, acenafteno, y el benzo(a)pireno. Este último se halló en concentraciones menores al límite de cuantificación lo que es un resultado favorable debido al comprobado efecto cancerígeno que presenta.

Tabla 1. Valores estadísticos de los compuestos evaluados en las 19 muestras, expresados en ng/m³

Compuesto	Promedio	Desviación estándar	Valor mínimo	Valor máximo
Metil - Naftaleno	4,7	3,0	<1,6	11,4
Acenafteno	<1,6	-	<1,6	<1,6
Fenantreno	20,8	7,1	11,0	40,6
Antraceno	2,2	1,2	<1,6	5,5
Fluoranteno	8,7	2,8	5,2	17,4
Pireno	12,9	4,9	8,4	28,8
Benzo(a)pireno	<1,6	-	<1,6	<1,6
Total HAPs	49,4	17,3	35,2	103,8
<1,6 valor menor al límite de cuantificación de la técnica, (para cálculos estadísticos <1,6 = 0,08)				

Por otra parte, el benzo(a)pireno es reportado en muchas ciudades del mundo con concentraciones que oscilan entre 0,2 y 33,7 ng/m^3 [7], por lo que se puede afirmar que la concentración de este poliaromático en el punto de muestreo de la ciudad de Caracas es muy baja. En la Tabla 2 se puede observar que la concentración de los HAP hallados al noreste la ciudad de Caracas es superior a la registrada en el centro de la ciudad de Maracaibo para el mismo año [7]. Por otra parte, se puede observar que en general los promedios se encuentran por debajo de los reportados en diferentes estudios de zonas urbanas a nivel mundial [8-10].

Tabla 2. Comparación entre las concentraciones atmosféricas (ng/m^3) de los poliaromáticos fenantreno, fluoranteno, pireno y benzo(a)pireno en algunas ciudades del mundo

Ciudad	Fenantreno	Fluoranteno	Pireno	Benzo(a)pireno
[a]Noreste de Caracas	20,8	8,7	12,9	<1,6
[b]Centro de Maracaibo	5,3	4,5	6,7	n.d.
[c]Roma	78,2	21,5	16,8	2,7
[d]Atenas	39,4	12,3	10,2	-
[e]Guangzhou (Taiwan)	198	36,9	22,8	2,3

n.d. no detectado, - no reportado, [a]Este estudio, [b]Angulo et. al. 2006,[8], [c]Possazini et. al. 2004, [9], [d]Sitaras et. al. 2004, [10], [e]Li et. al., 2006 [11]

En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de los diferentes poliaromáticos entre los días lunes a viernes y los fines de semana. Es claro que las concentraciones de los HAP hallados mayoritariamente son menores durante los fines de semana, lo cual es un indicativo de que existe un cambio en el patrón de emisión de estos compuestos a lo largo de la semana.

Tabla 3. Concentración de los compuestos evaluados de lunes a viernes y fines de semana, expresada en ng/m^3

Concentración (ng/m^3)	Promedio lunes a viernes ($x \pm \tilde{o}$)	Promedio fines de semana ($x \pm \tilde{o}$)
Metil-naftaleno	4,9 ± 3,0	4,1 ± 3,3
Acenafteno	<1,6	<1,6
Fenantreno	22,2 ± 7,5	16,9 ± 4,4
Antraceno	2,3 ± 1,4	1,8 ± 0,4
Fluoranteno	9,5 ± 2,7	6,5 ± 1,5
Pireno	14,2 ± 1,8	4,9 ± 2,8
Benzo(a)pireno	<1,6	<1,6
Total de poliaromáticos	53,3 ± 16,4	34,4 ± 9,5

<1,6 valor menor al límite de cuantificación de la técnica (para cálculos estadísticos <1,6 = 0,08), ($x \pm \tilde{o}$) valor promedio ± desviación estándar

En la Tabla 4 se muestra la relación entre las concentraciones de los tres poliaromáticos más abundantes medidos en el noreste de la ciudad de Caracas, y su comparación con la relación de los factores de emisión de estos poliaromáticos para diferentes tipos de combustibles como gasolina, diesel, carbón y gas natural.

Tabla 4. Comparación entre las relaciones de poliaromáticos obtenidos en la ciudad de Caracas y en la principales fuentes de emisión

		Fuentes de Emisión				
Relación	Este estudio	Diesel	Gasolina	Carbón	Aceite de Motor	Gas Natural
flt/(flt + pi)	0,40	0,60-0,70[a]	0,35-0,51[b]	0,50-0,53[f]	0,28-0,44[e]	-
flt/fen	0,42	0,78[c]	-	0,26[d]	-	17,6[d]
flt/pi	0,67	0,68[c]	0,95[d]	2,15[d]	-	0,60[d]
fen/pi	2,14	0,87[c]	-	8,20[d]	-	3,40[d]

flt (fluoranteno), pi(pireno), fen(fenantreno), - no reportado, [a]Sicre, et. al, 1987, [12] [b]Tsapakis et. al, 2002,[13] [c]Schauer et al. 1999, [14] [d]Miguel et. al. 1998[15] [e]Oanh et. al. 1999 [16] [f]Ning et. al. 2005 [17]

La relación entre las concentraciones fluoranteno/(fluoranteno + pireno) indica que la fuente principal de los poliaromáticos en el sector Santa Eduvigis podría provenir de la emisión de vehículos que utilizan gasolina, así como de las emisiones de aceite de motor. Sin embargo, la relación fluoranteno/pireno también indica que estos poliaromáticos pueden provenir de las emisiones de los vehículos que operan con diesel. Esto es consistente con los resultados de la Tabla 3 que indican que existe un cambio en el patrón de emisión de los poliaromáticos a lo largo de la semana, posiblemente, asociado a una disminución en el patrón de circulación de este tipo de vehículos los fines de semana en esta zona de la ciudad de Caracas.

CONCLUSIONES

- De los siete poliaromáticos analizados se encontró que el fenantreno, el pireno y el fluoranteno son los que se encuentran en mayor concentración en el aire de la ciudad de Caracas.
- La fuente mayoritaria de los poliaromáticos medidos en la ciudad de Caracas son los vehículos que emplean como combustible diesel y gasolina. Esto es consistente con el patrón de concentración encontrado entre los días lunes a viernes y los fines de semana.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1.] MASTANDREA, C., CHICHIZOLA, C., LUDUENA, B., Hidrocarburos aromáticos policíclicos. riesgos para la salud y marcadores

biológicos. *Acta Bioquím. Clín. Latinoam.,* ene./mar. vol.39, no.1, p.27-36, 2005.

[2.] LODOVICI M., VENTURINI M., MARINI E., GRECHI D., DOLARA P. Polycyclic Aromatics Hydrocarbons air level in Florence, Italy and their correlation with others air pollutants. ***Chemosfere*** 50: 377-382, 2003.

[3] FERNANDES M., BRICKUS S. L., MOREIRA J. C.,CARDOSO J. Atmospherics BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brasil. ***Chemosfere*** 47: 417-421, 2002.

[4.] SENA D´ANNA, ARCANGELO; SALAZAR SALINAS CARMEN; QUILICE ANTONIO Y GUERRA FRANCISCO. Inventario de Emisiones Atmosféricas de Fuentes Móviles, Vegetación e Incendios Forestales en la Ciudad de Caracas, Jornadas de Investigación Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 29 Noviembre al 3 de Diciembre 2004.

[5.] COMPENDIUM METHOD TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research Information, U.S. ***Environmental Protection Agency.*** Second Edition, 1999.

[6.] METHOD 8270C. Semivolatile organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency. Third Edition, 1996.

[7.] MCKENZIE C.H. LIM, GODWIN A. AYOKO, MORAWSKA L. Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbons compositions of urban air in brisbane. ***Atmospheric Environment*** 39: 463-476, 2005.

[8.] ANGULO B., SÁNCHEZ Y., SENA A. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la ciudad de Maracaibo. ***Primer Congreso Internacional de la cuenca del Lago Maracaibo***, 2006.

[9.] POSSANZINI M., DI PALO V., GIGLIUCCI P., TOMASI M., CECINATO A., Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. ***Atmospheric Environment*** 38: 1727-1734, 2004.

[10.] SITARAS I., BAKEAS E., SISKOS P., Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. ***Science of the Total Environment*** 327: 249-264, 2004.

[11.] TIAN-TIAN LI, YU-HUA BAI, ZHAO-RONG LIU, JIN-FENG LIU, GUANG-SHAN ZHANG, JIN-LONG LI. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. ***Science of the Total Environment*** 355: 145-155, 2006.

[12.] SICRE, M., MARTY, J., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J., ALBAIGES, J., Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea; occurrence and origins ***Atmospheric Environment*** 21: 2247-2259, 1987.

[13.] TSAPAKIS, M., E LAGOUDAKI, E., STEPHANOU, E., KAVOURAS, I., KOUTRAKIS, P. OYOLA, P., VON BAER, D. Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). ***Atmospheric Environment*** 36: 3851-3863, 2002.

[14.] SCHAUER J., KLEEMAN, M., CASS, Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. ***Environmental Science and Technology*** 33: 1578-1587, 1999.

[15.] MIGUEL, A., KIRCHSETTER, T., HARLEY, R., Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. ***Environmental Science and Technology*** 32: 450-455, 1998.

[16.] Software gratuito Google Earth Plus. Disponible en Internet el 14 de abril 1011.

VISIÓN TECNOLÓGICA

USO DE EMULSIONES W/O PARA LA GENERACIÓN DE SULFUROS DE MOLIBDENO ALTAMENTE DISPERSOS

Ismael González
PDVSA Intevep

Juan Carlos De Jesus
PDVSA Intevep

† Guaicaipuro Rivas
PDVSA Intevep

Caribay Urbina de Navarro
Universidad Central de Venezuela

RESUMEN

El sulfuro de molibdeno representa tradicionalmente la principal fase activa en los catalizadores soportados empleados comercialmente para hidrotratamiento de hidrocarburos. Tendencias más recientes apuntan hacia la utilización de sistemas catalíticos no-soportados para el tratamiento de cargas refractarias, pero la preparación y caracterización de sulfuros de molibdeno de tamaño nanométrico representa un reto considerable. En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de sulfuros de molibdeno puros y aditivados con fósforo, a través del empleo de emulsiones agua/aceite (W/O), disolviendo sales precursoras apropiadas en la fase acuosa de la formulación. La descomposición térmica de las emulsiones condujo a la obtención de estructuras apiladas tipo MoS_2 de escasa cristalinidad, tal como se determinó mediante la evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Sin embargo, estos estudios sugieren que la presencia del fósforo en los sólidos preparados desfavorece la sulfuración de los mismos. Estos materiales pueden ser preparados de manera reproducible mediante la metodología descrita en el presente trabajo, y presentan potencial aplicación en reacciones catalíticas para procesos de HDS de cargas refractarias.

Palabras clave: emulsiones catalíticas; MoS_2 no soportado; catalizadores dispersos.

USE OF W/O EMULSIONS FOR THE GENERATION OF HIGHLY DISPERSE MOLYBDENUM SULFIDE

ABSTRACT

Molybdenum sulfide represents traditionally the main active phase in supported catalysts used commercially for hidrotreatment of hydrocarbons. More recent tendencies point towards the use of non-supported catalytic systems for the treatment of refractory feedstock, but the preparation and characterization of molybdenum sulfides of nanometric size represents a great challenge. In the present work, we described the synthesis and characterization of molybdenum sulfides pure and aditivated with phosphorus, by employment of water in oil emulsions (W/O), where appropriate precursors are dissolved in the aqueous phase of the formulation. Emulsions thermal decomposition produced poor cristalinity MoS_2-like layered structures as it is confirmed by means of transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). However, these studies suggest that the presence of phosphorous in the prepared solids disfavor their sulfidation. These materials can be prepared in a reproducible way by means of the methodology described in the current work, and may have potential application in catalytic reactions for HDS of refractory feedstock.

Key words: *catalytic emulsions, unsupported MoS_2 disperse catalysts.*

INTRODUCCIÓN

El procesamiento de cargas pesadas y extra pesadas en presencia de hidrógeno a altas presiones es una de las etapas más importantes en la industria de la refinación del petróleo (hidrotratamiento). Entre las aplicaciones del hidrotratamiento está el hidrocraqueo, donde los componentes del petróleo se hidrogenan catalíticamente para producir hidrocarburos medianos y livianos. Sin embargo, una de las aplicaciones mas importantes es la hidrodesulfuración, la cual involucra reacciones que conducen a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo y su conversión en H_2S e hidrocarburos.

El sulfuro de molibdeno es la base de la fase activa más empleada en la actualidad para la formulación de catalizadores heterogéneos para adición de hidrógeno en procesos de refinación de hidrocarburos, principalmente en lo concerniente a la disminución de azufre (HDS). El soporte más comúnmente empleado y casi exclusivo a nivel industrial para la dispersión de esta fase activa en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento de hidrocarburos es la alúmina [1-3]. Sin embargo, se ha desarrollado un gran número de estudios en los cuales se han empleado otros materiales como por ejemplo, óxidos y mezclas de óxidos (TiO_2 y ZrO_2) [4,5], zeolitas [6-8] carbón [9,10] entre otros. Usualmente, la actividad y selectividad de los catalizadores a base de MoS_2 se incrementa mediante la adición de otros elementos promotores, principalmente Co y Ni [2,11,12]. Así, los catalizadores de hidrotratamiento a base de MoS_2 promovidos con Co o Ni se describen usualmente como catalizadores CoMo o NiMo, respectivamente. El tratamiento de cargas cada vez más pesadas contaminadas con altos niveles de especies refractarias de azufre, así como las cada vez más estrictas exigencias del mercado mundial en cuanto al límite permitido de este elemento en los combustibles ha propulsado varias innovaciones en los catalizadores de HDS. En particular, el empleo de catalizadores ultradispersos no soportados permite la introducción directa de fases activas al hidrocarburo a convertir, evitando los inconvenientes asociados al uso de soportes convencionales [13].

Partículas de sulfuro de molibdeno no soportado pueden preparase en fase homogénea por varios métodos, entre ellos, la precipitación directa de sulfuros [14] y la descomposición de tiosales [15], siendo este último uno de los más ampliamente usados para preparar catalizadores para procesos de hidrotratamiento. Recientemente, se ha desarrollado un novedoso sistema catalítico basado en el uso de emulsiones, con el fin de propiciar la ultradispersión de los catalizadores de sulfuros metálicos [16,17]. Mayoritariamente, se emplean las emulsiones w/o (emulsiones agua-aceite, por su denominación en inglés water-in-oil) debido a que la fase continua está constituida por un compuesto orgánico, compatible con la carga de hidrocarburo a transformar. La base de esta metodología consiste en que las emulsiones w/o están conformadas por diminutos compartimientos acuosos (fase dispersa), en donde durante la formulación es posible disolver cantidades apropiadas de uno o mas precursores catalíticos que posteriormente darán origen a la fase activa. La emulsión catalítica es mezclada íntimamente con la carga a convertir y en condiciones de operación se descompone térmicamente propiciando altos niveles de dispersión de partículas metálicas generadas in-situ [16]. Este hecho permite obtener una considerable actividad catalítica al maximizar la relación de superficie activa expuesta por volumen de fase activa empleada. Mediante el ajuste del tamaño de gota en las emulsiones catalíticas es factible alcanzar un mayor control de la distribución de los tamaños de partícula de los sólidos catalíticos generados en el medio de reacción, conduciendo a mejoras considerables en las propiedades texturales. Estos parámetros son de gran importancia en reacciones de hidrotratamiento como hidrodesulfuración e hidrogenólisis de compuestos orgánicos.

Por otro lado, el empleo del fósforo como promotor de catalizadores soportados de MoS_2 ha sido reportado en diversos estudios que persiguen mejorar la actividad y selectividad en hidrotratamiento [18,19].

El efecto del fósforo en catalizadores soportados de hidrotratamiento está mayormente relacionado con un cambio en el grado de interacción de la fase activa (MoS_2) con el soporte, debido a la afinidad del fósforo de reaccionar con la alúmina. Sin embargo, Paulet y col. [20] propusieron un modelo estructural para un catalizador de MoS_2/Al_2O_3 dopado con fósforo, en el cual el fósforo estaba directamente incorporado en la estructura del MoS_2. Kushiyama y col. [21], reportaron que el fósforo podría promover la actividad en la hidrodesulfuración de crudos en catalizadores en base MoS_2 no soportados y catalizadores CoMo, sugiriendo que el fósforo interviene directamente en la formación de la fase activa en la ausencia del soporte de alúmina. Hasta dónde tenemos conocimiento, no se ha investigado el efecto de este elemento en los novedosos sistemas catalíticos ultradispersos.

El método más común y el que aparece hasta ahora reportado para la síntesis de catalizadores soportados de Mo promovidos con P, se basa en la disolución de heptamolibdato de amonio o MoO_3 en presencia de ácido fosfórico [22-25]. Para la preparación de los catalizadores de MoS_2 promovidos con níquel o cobalto, también se ha reportado el uso de esta vía para adicionar el fósforo [26]. Adicionalmente, Nava y col. [25] reportaron la síntesis de catalizadores másicos de sulfuros trimetálicos de Ni-Mo-W, promovidos con fósforo, por la reacción de

tiomolibdotungstenato de níquel con H_3PO_4.

En el presente trabajo se prepararon sulfuros de molibdeno no soportados, mediante la novedosa descomposición térmica de emulsiones W/O [27-29]. Una alternativa que aquí se pretende evaluar es la presencia y el papel del fósforo incorporado en estos sólidos empleando como agente promotor fosfato ácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales

Para la preparación de las emulsiones W/O se utilizó como fase orgánica 1-metilnaftaleno ($C_{11}H_{10}$, >96%). Como fase acuosa se utilizaron soluciones de 13,9% de Heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, 99%) con concentraciones de 3,5, 6 y 10% de sulfuro de amonio ($(NH_4)_2S$ + aq. 23,7%). Adicionalmente, se varió también la concentración de surfactante empleando valores de 1,5 y 3%.

Para las emulsiones que adicionalmente contenían fósforo, se utilizó como sal precursora fosfato ácido de amonio ($(NH_4)_2HPO_4$, 98%), disolviendo la cantidad deseada directamente en la fase acuosa a utilizar en la preparación de la emulsión determinada. En la Tabla 1, se describen cada una de las emulsiones utilizadas en el presente trabajo. Por extensión, los sólidos recuperados de la descomposición térmica de las diversas emulsiones conservan la nomenclatura original A(x)S(y)P(z), dónde *x, y* y *z* representan la concentración en peso de surfactante en la emulsión, y las concentraciones en peso de sulfuro y fósforo en la fase acuosa, respectivamente.

Tabla 1. Composición de las emulsiones empleadas

Identificación	% $(NH_4)_2S$	% Surfactante A
Emu A (1,5)S(6)	6	1,5
Emu A (1,5)S(10)	10	1,5
Emu A (3)S(3,5)	3,5	3
Emu A (3)S(6)	6	3
Emu A (3)S(10)	10	3
Emu A (1,5)S(10)P(2,5)	10	1,5
Emu A (1,5)S(10)P(5)	10	1,5

Descomposición térmica de emulsiones

64 ml de cada emulsión se descargaron en un reactor *Par* de 300 ml, el cual contenía 28 ml de n-hexadecano ($CH_3(CH_2)_{14}CH_3$, 99%), mantenido a 350 °C y a una presión de H_2 de 68 atm, condiciones en las que se realizó la descomposición térmica. Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación y fueron lavados con tolueno repetidas veces. Luego se secaron al vacío a 160 °C por dos horas.

Caracterización de sólidos

Los estudios por XPS se realizaron en un instrumento Specs – Leybold, empleando radiación de un ánodo de aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 350 watts. Para los análisis la línea de C 1s (284,6 eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de ligadura (BE) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga. La concentración atómica superficial en cada una de las muestras analizadas se calcula con una serie de factores de sensibilidad determinada para el analizador LH-11, suponiendo una distribución homogénea de los elementos [30].

Los análisis por DRX fueron realizados mediante un difractómetro de polvo DRX Philips modelo PW3710, empleando la línea de emisión Kα1de un ánodo de cobre.

Adicionalmente, se determinó la composición porcentual de los elementos carbono, azufre y molibdeno presentes en los sólidos. Tanto el carbono como el azufre se determinaron simultáneamente en un equipo LECOCHNS-932. Los metales fueron analizados por ICP en un equipo Perkin Elmer modelo Optime 3000XL.

Los estudios por HRTEM se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, en un instrumento marca FEI modelo Titan 80-300, con filamento de emisión por campo, operado con un voltaje acelerador de 200 kV. El método de preparación de las muestras fue el de suspensión por vía húmeda.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis elemental

En el presente trabajo se evaluó sistemáticamente el efecto de las concentraciones de los agentes emulsionante y sulfurante sobre la estequiometría de las fases MoSx. Diferentes estudios [31,32] establecen los equilibrios químicos del ion molibdato (MoO_4^{-2}) en fase acuosa y en presencia del ión sulfuro, tal como se muestra a continuación:

$$MoO_4^{2-} + H_2S \Leftrightarrow MoO_3^{2-} + H_2S \quad K_{0-1} \quad (1)$$

$$MoO_3S^{2-} + H_2S \Leftrightarrow MoO_2S_2^{2-} + H_2S \quad K_{1-2} \quad (2)$$

$$MoO_2S_2^{2-} + H_2S \Leftrightarrow MoOS_3^{2-} + H_2S \quad K_{2-3} \quad (3)$$

$$MoOS_3^{2-} + H_2S \Leftrightarrow MoS_4^{2-} + H_2S \quad K_{3-4} \quad (4)$$

La formación de los diferentes intermediarios se inicia con la sustitución de uno de los oxígenos por un ion sulfuro del medio, generando iones oxisulfuro, MoO_3S^{2-}, y paulatinamente, dependiendo de la concentración de sulfuro disuelto, se generan las otras especies tipo oxisulfuro de molibdeno u oxitiomolibdatos.

El intervalo 3,5% a 10% para la concentración de sulfuro de amonio seleccionado para el presente trabajo permite variar sistemáticamente la concentración relativa de las especies $MoO_xS_{4-x}^{2-}$ antes de que se produzca la precipitación indeseada de tetratiomolibdato de amonio, $(NH_4)_2MoS_4$ [16,33]. Sin embargo, la descomposición térmica de las emulsiones W/O es una situación de no equilibrio, y el establecimiento de la formulación adecuada para la formación de las especies MoS_2 potencialmente catalíticas debe determinarse de manera empírica.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos por análisis químico elemental de los sólidos recuperados de la descomposición de diferentes formulaciones. En principio, se esperaría que valores de la relación atómica S/Mo cercanos a 2 sean los más apropiados para la obtención de fases tipo MoS_2, y todos los esfuerzos en la formulación de las emulsiones que se hagan en este sentido deberían en teoría contribuir a obtener sólidos potencialmente activos catalíticamente.

Tabla 2. Análisis elemental de los sólidos preparados

Sólido	Análisis elemental (% p/p)			Relación Atómica		
	Mo	S	C	S/Mo	C/Mo	S/C
A (1,5)S(6)	61	24	5	1,18	0,66	1,8
A (1,5)S(10)	60	38	6	1,90	0,80	2,4
A (3)S(3,5)	62	15	4	0,70	0,51	0,8
A (3)S(6)	49	21	6	1,32	0,98	1,3
A (3)S(10)	56	32	7	1,71	1,00	1,7
A (1,5)S(10)P(2,5)	50	32	5	1,92	0,96	2,4
A (1,5)S(10)P(5)	46	23	3	1,50	0,74	2,9

Los resultados reflejan una tendencia lógica, ya que se determinó una mayor relación S/Mo en los sólidos recuperados de la descomposición térmica de las emulsiones a medida que aumentaba la concentración de sulfuro de amonio presente en la fase acuosa, presumiblemente con la formación de compuestos oxosulfurados, tipo MoO_xS_{4-x}.

En todos los casos, un aumento en la concentración de agente sulfurante de 6% a 10% ocasiona un aumento en la relación atómica S/Mo. Al fijar la concentración del agente emulsionante en 1,5%, se observa un aumento en la relación atómica S/Mo de 1,18 a 1,90 cuando se incrementa la concentración de agente sulfurante de 6 a 10%. Asimismo, al duplicar la concentración de surfactante de 1,5 a 3%, se observa para el caso de 6% de agente sulfurante una mejora en la relación S/Mo, al pasar de 1,18 a 1,32. Sin embargo, para el valor de 10% de agente sulfurante se encontró una disminución de 1,90 a 1,71 en la relación atómica. Los datos obtenidos a través de los análisis químicos indican que se puede optimizar la estequiometría mediante una cuidadosa escogencia de las concentraciones de surfactante y agente sulfurante.

Por otro lado, los porcentajes de carbono no presentan diferencias significativas. Sin embargo, el incremento en la sulfuración parece favorecer la formación de especies de carbono [A(3)S(10)]. Este carbono pudiera provenir tanto de la descomposición de los hidrocarburos que conforman la fase oleosa de la emulsión como del surfactante utilizado.

Nuestros resultados concuerdan con los estudios de Escalona y col. [27], quienes prepararon sulfuros de molibdeno no soportados empleando un sistema de emulsiones W/O similar, pero con cantidades de surfactantes sensiblemente mayores (5 y 10 %). Los agentes surfactantes son imprescindibles para garantizar la formación y estabilidad de las emulsiones W/O, sin embargo, representan un costo adicional y posibilitan la contaminación superficial de las fases de MoS_2 ultradispersas. En el presente estudio se emplearon cantidades menores (1,5 y 3%), obteniéndose resultados equivalentes a los alcanzados previamente con mayores concentraciones de estos agentes.

En cuanto a los sólidos que contienen fósforo, encontramos que aun cuando se empleó 10% de sulfuro de amonio, se observa una notable disminución en la relación S/Mo cuando se incrementó el porcentaje de fósforo en la preparación. En un rango de 2,5 a 5% de fósforo en la fase acuosa de la emulsión

la relación S/Mo disminuyó de 1,92 a 1,5 respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 2. Este resultado pudiera sugerir que la presencia del fósforo de alguna forma está inhibiendo la formación de la especie sulfurada, evitando que el sulfuro de amonio disuelto en la fase acuosa reaccione adecuadamente durante el proceso de descomposición térmica de la emulsión. Es de notar que el porcentaje de azufre disminuye claramente con respecto a los otros sólidos que fueron preparados con 10% de sulfuro (> 32%) cuando el porcentaje de fósforo en la solución acuosa alcanza el 5%.

Difracción de rayos X

En la Fig. 1 se muestran dos series de patrones de difracción correspondientes a los sólidos obtenidos de las emulsiones preparadas empleando 3% de surfactante (1a) y 1,5% de surfactante y promovidos con fósforo (1b). Los difractogramas se comparan con un patrón de difracción correspondiente a sulfuro de molibdeno comercial empleado como referencia, el cual muestra señales bien definidas, indicando que el sólido posee alta cristalinidad.

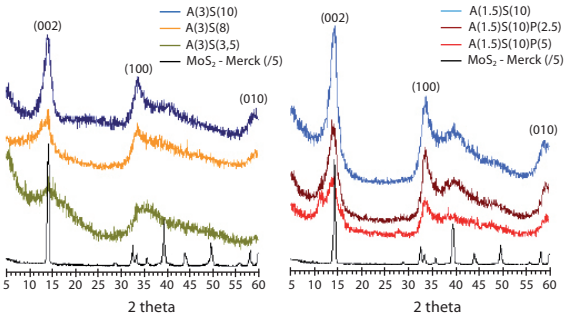


Fig. 1. Difractogramas de los sólidos preparados empleando 3% de surfactante(a) y empleando 1.5% de surfactante y promovidos con fósforo (b). Comparación con MoS_2 comercial

En general, todos los sólidos preparados mostraron señales características de materiales con bajo ordenamiento cristalino. Las principales reflexiones que pueden observarse corresponden a los planos 002, 100, 101 y 110. Como es conocido, el MoS_2 es un material apilado altamente anisotrópico que posee una estructura laminar similar a la del grafito, donde las láminas del metal están entre dos láminas de los átomos de azufre formando una capa *(sheets)* bidimensional de forma hexagonal. En la Fig. 2, se muestra la representación de un cristal de MoS_2 en forma de lámina en arreglo hexagonal apilado, indicando mediante flechas las caras 002, 110 y 100, las cuales corresponden al plano basal, las esquinas y los bordes, respectivamente.

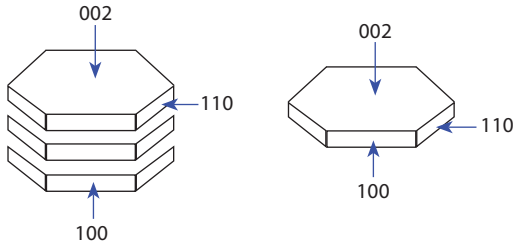


Fig. 2. Representación de lámina hexagonal de MoS_2

El primer pico de difracción (~14°) correspondiente al plano (002), determina la altura del cristal en dirección epitaxial [34], con la cual es posible determinar el grado de apilamiento para este tipo de material. Una envolvente ancha que comienza aproximadamente en 30º y continua hasta 60º, abarca varios picos, entre ellos los picos correspondientes a los planos (100) y (101) que emergen alrededor de los 32º. Estos picos dan información de la longitud de las láminas.

En la Fig. 1a se observa claramente la disminución en la resolución e intensidad de los picos de los difractogramas en la medida en que se disminuye la concentración de sulfuro de amonio en la formulación, tendencia que está en concordancia con los resultados de análisis químico mostrados inicialmente que evidencian una disminución relativa en el grado de sulfuración de las fases de molibdeno. De igual manera, en la Fig. 1b, cuando aumenta la concentración de fósforo en las muestras con 1,5 % de surfactante, se observa el mismo efecto.

Es importante destacar la disminución de la intensidad del pico correspondiente al plano (002) con el aumento de la concentración de fósforo en el sólido, llevando a una disminución relativa en la relación de intensidades de los máximos de difracción (002)/(100). Liang y col. [35] calcularon perfiles de fases de MoS_2 pobremente cristalinos encontrando que un incremento en la relación (002)/(100) era consistente con láminas menos plegadas (menor curvatura). Posteriormente, Nava y col. [25] encontraron que la presencia del fósforo producía un aumento en esta relación (002)/(100), sólo que el aumento se debía a una disminución de la intensidad del pico (100), mientras el pico (002) permanecía constante. Aunque este efecto es contrario al encontrado en este trabajo, los autores Nava y col. igualmente evidenciaron que la presencia del fósforo induce a la formación de láminas menos plegadas tal y como lo muestran los estudios de HRTEM realizados (Fig. 4 y 5).

Adicionalmente, el hecho de que la intensidad absoluta del pico (002) diminuya en los difractogramas correspondientes a la formulación con fósforo (Fig. 1b), sugiere que el ion fosfato pudiera inhibir ligeramente el grado de apilamiento de los posibles cristales de los MoS_2 formados.

Estudios por XPS

La técnica de XPS permite evaluar cuantitativamente la distribución de los estados químicos de las especies presentes a nivel superficial, entre aproximadamente 0 a 10 nm [34], complementando así los resultados obtenidos por análisis elemental reportados en la Tabla 2. En la Fig. 3 se muestra un ejemplo de la metodología de ajuste de curvas para la región de Mo 3d empleada en el presente trabajo. En la región de Mo 3d se observa también una señal menos intensa a energías de ligaduras más bajas (226,6 eV), atribuida a la señal de S 2s. Estas evaluaciones permiten determinar las concentraciones relativas de las especies de Mo^{6+} y Mo^{4+} en las diferentes preparaciones, expresadas cuantitativamente en la Tabla 3.

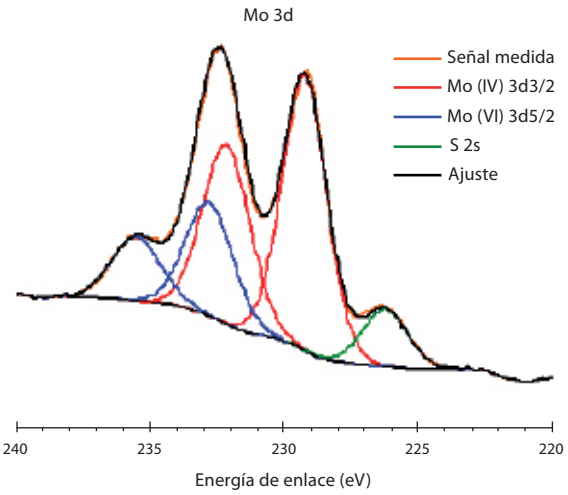


Fig. 3. Ejemplo de ajuste de curvas de la señal de Mo 3d + 2s para la muestra A(3)S(3,5)

Para el caso del azufre, los análisis mediante XPS permitieron detectar una única especie en aproximadamente 162,2 eV, lo cual sugiere que todo el azufre está presente en las muestras exclusivamente como ion sulfuro [35]. Esto indica una notable estabilidad de los sulfuros ultradispersos preparados en este estudio a la oxidación por exposición al aire, ya que no se detectaron especies tipo sulfato en nuestros análisis. Una comparación entre la relación atómica total azufre/molibdeno (S/Mo), determinada por análisis químico (Tabla 2) y los provistos por la técnica de XPS, indica claramente que la superficie de los sólidos está enriquecida en azufre.

En la Tabla 3 se aprecia como la concentración relativa superficial de Mo^{4+} aumenta en la medida en que se incrementa la cantidad de sulfuro de amonio empleado inicialmente en la formulación de las emulsiones, pasando del 72,3%, para el caso de la emulsión al 3,5% de agente sulfurante, al 92,6% en el caso de la emulsión al 10%.

La Tabla 3 muestra las relaciones atómicas S/Mo, S/Mo^{4+} y P/Mo calculadas a partir de las concentraciones determinadas por XPS para las diferentes especies. Cabe destacar, que si bien relaciones atómicas S/Mo^{4+} cercanas a 2 indicarían una estequiometría óptima, el enriquecimiento superficial de los sólidos en azufre conduce a un incremento notable en este valor. Así, en la Tabla 3, se observa que para valores de 3,5% de sulfuro de amonio se establece una relación atómica S/Mo^{4+} de 2,08 en el sólido y este valor se incrementa sistemáticamente a medida que se emplean mayores concentraciones de sulfuro en la preparación de la emulsión, alcanzando 2,41 para el caso de 10% de sulfuro de amonio. En otras preparaciones de sulfuro de molibdeno por el método de emulsiones se han reportado igualmente relaciones mayores de 2 (entre 2,2 y 2,7) [27]. Las variaciones en la relación atómica S/Mo^{4+} detectadas al variar la cantidad de agente sulfurante en las emulsiones pueden deberse a la formación colateral de otras especies de Mo^{+4}, como oxisulfuros o MoO_2 [35]. Estos resultados evidencian que la cantidad de sulfuro de amonio empleada en la fase acuosa es de crucial importancia para la estequiometría final de las fases tipo MoS_2 preparadas de manera ultradispersa mediante el método de emulsiones descrito en el presente trabajo.

En la Tabla 3 se reporta una comparación de los dos sólidos que fueron preparados incluyendo diferentes cantidades de fósforo (A(1.5)S(10)P(2.5) y A(1.5)S(10)P(5)) en la formulación de las emulsiones, con respecto al sólido sintetizado en las mismas condiciones pero sin la presencia de este elemento (A(3)S(10)). Los valores en superficie para la relación atómica P/Mo por XPS son muy similares a los valores nominales utilizados para la preparación de las diferentes muestras, lo cual sugiere que la distribución de este elemento es homogénea. Adicionalmente, los valores de energía de ligadura para la señal de P 2p para los dos sólidos es de 133. 8 eV, lo cual de acuerdo a la literatura sugiere que el fósforo está presente posiblemente en forma de fosfato [36].

Tabla 3. Relaciones de S/Mo determinadas por XPS

Sólido	Mo 3d $_{5/2}$	P 2p	S/Mo	%Mo^{4+}	%Mo^{6+}	S/Mo^{+4}	P/Mo
A(3)S(10)	229,0	-	2,23	92,6	7,4	2,41	-
A(3)S(6)	229,2	-	1,78	82,4	17,6	2,16	-
A(3)S(3,5)	229,1	-	1,51	72,3	27,7	2,08	-
A(1,5)S(10)	229,0	-	2,17	89,8	10,2	2,42	-
A(1,5)S(10)P(2,5)	229,1	133,8	2,02	87,4	12,6	2,31	0,25
A(1,5)S(10)P(5)	229,3	133,8	1,51	89,5	10,5	1,69	0,46

Adicionalmente, se observa que aunque la cantidad de Mo^{4+} no parece variar significativamente con la presencia del fósforo, la relación S/Mo^{4+} disminuye de 2,41 a 1,69 con el aumento de la concentración de este elemento. Esto podría indicar que el fósforo no impide la reducción del metal del estado Mo+6 a Mo+4, pero de alguna manera inhibe la sulfuración del Mo^{+4}.

Por otro lado, se observa un ligero corrimiento de la energía de ligadura del Mo^{+4} hacia valores mayores a medida que aumenta la concentración de fósforo en el sólido. Este tipo de corrimiento se interpreta normalmente en XPS como un aumento en el estado de oxidación del metal en cuestión, posiblemente inducido en nuestro caso por la electronegatividad del fósforo.

Microscopía Electrónica de alta resolución

En general, los análisis por HRTEM en las muestras seleccionadas confirmaron la presencia de estructuras típicas de una fase de MoS_2 apilada. Para la muestra A(3) S(10) (Fig. 4a y 4b), se observa que las estructuras apiladas presentan pliegos y curvaturas, lo que comprueba una alta densidad de estructuras MoS_2 en esta preparación.

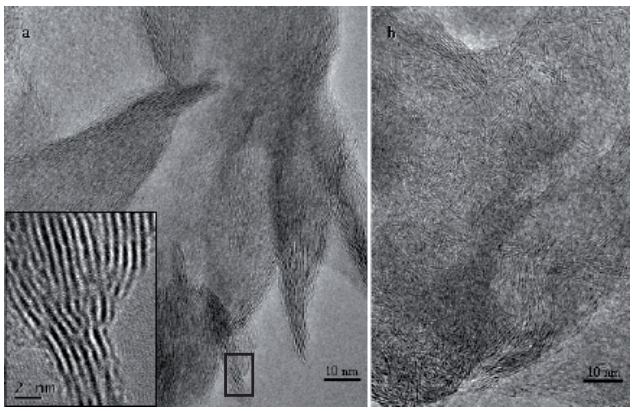


Fig. 4. Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución del sólido A(3)S(10)

En sólidos con menor concentración de sulfuro de amonio, los estudios de HRTEM muestran una menor densidad de estructuras con similar grado de apilamiento, presentando una morfología más extendida y menos curvada.

Para todos los casos se encontró que la separación interlaminar de los cristales está alrededor de 0,610 nm, la cual es comparable a los 0,615 nm de separación reportada para los planos basales (002) del MoS_2. Sin embargo, en las muestras que contienen fósforo, aún con la cantidad óptima de 10% de sulfuro de amonio, se observó también una disminución en la cantidad de las estructuras apiladas y la presencia notable de grandes áreas amorfas, lo cual pudiera atribuirse a la presencia de algún compuesto de fósforo amorfo (Fig. 5). Este efecto también fue observado por Nava y col. [25], cuando emplearon H_3PO_4 en la preparación de catalizadores trimetálicos no soportados de NiMoW.

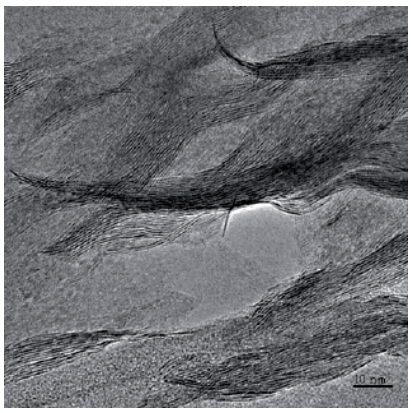


Fig. 5. Imagen por microscopía electrónica de alta resolución del sólido A(1,5)S(10)P(2,5)

A través de la caracterización por MET-AR, también fue posible determinar el tamaño promedio de las partículas a lo largo del eje de apilamiento, y el orden de apilamiento presentado por los sólidos sulfurados.

Los sólidos obtenidos empleando 3% de surfactante A(3) S(10) y A(3)S(6) mostraron un número de apilamiento promedio del orden de 6, lo cual sugiere que este parámetro no se ve influenciado por la concentración de sulfuro de amonio empleada. Sin embargo, al comparar los sólidos A(3) S(10) y A(1,5)S(10) se encontró una ligera disminución en el grado de apilamiento (de 6 a 4) cuando se empleó menor cantidad de surfactante (1,5%), obteniéndose también un rango de número de apilamiento más estrecho (Fig. 6a).

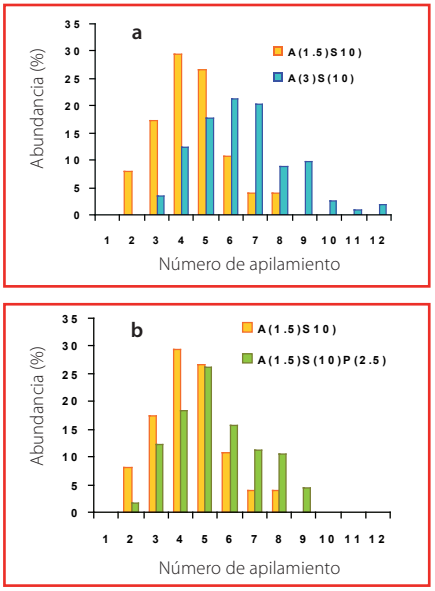


Fig. 6. Distribución del número de apilamiento para los sólidos a) A(1,5)S(10) y (3)S(10) y b) A(1,5)S(10) y A(1,5)S(10)P(2,5)

El amplio rango (entre 3 y 12) del número de apilamiento encontrado para el sólido A(3)S(10) pudiera sugerir la presencia de una mezcla de partículas relativamente pequeñas y partículas agregadas. Adicionalmente, la muestra con fósforo A(1,5)S(10)P(2,5) mostró un valor promedio de número de apilamiento de 5, ligeramente mayor que el determinado para el sólido preparado empleando la formulación A(1,5)S(10) (Fig. 6b).

En la Tabla 4, se comparan los valores promedios de número de apilamiento determinados por difracción de rayos-X y por microscopía electrónica de transmisión, donde se observan mayores valores de apilamiento por difracción de rayos-X. Sin embargo, ambas técnicas muestran prácticamente una misma tendencia, a excepción de la muestra A(3)S(6), cuyo valor de apilamiento por microscopía electrónica es muy similar al obtenido por difracción de rayos-X.

Tabla 4. Número de apilamiento determinado por DRX y MET-AR

Sólido	DRX	MET-AR
A (1,5)S(6)	9	-
A (1,5)S(10)	10	4
A (3)S(6)	7	6
A (3)S(10)	12	7
A (1,5)S(10)P(5)	9	-
A (1,5)S(10)P(2,5)	9	5

Esta contradicción entre los resultados de tamaños de partícula determinados por ambas técnicas también se ha reportado en otros trabajos [37-38]. Es importante mencionar que la determinación del grado de apilamiento en difracción de rayos-X se alcanza usando la ecuación de Scherrer para el pico (002) del MoS_2, y ello puede conducir a resultados muy aproximados, particularmente, para valores pequeños de apilamiento que generalmente se observan en muestras sulfuradas muy dispersas. Por otro lado, en microscopia electrónica, comúnmente se procura realizar una medición estadística sobre un número considerable de micrografías, pero el resultado final depende de la orientación del cristal y de la naturaleza local de la técnica.

CONCLUSIÓN

- Se demostró que la descomposición térmica de emulsiones W/O que contienen una sal precursora de molibdeno conjuntamente con un agente sulfurante es un método eficiente para la generación de sólidos dispersos tipo MoS_2 de notable apilamiento. La cantidad de azufre incluido en la formulación de las emulsiones mediante un agente sulfurante soluble en agua es determinante en el control de la estequiometría en los sulfuros de molibdeno sintetizados por esta metodología.

- El fosfato ácido de amonio demostró ser un agente apropiado para la introducción controlada de fósforo en las partículas de MoS_2. La presencia de fósforo en las concentraciones utilizadas parece impedir la formación de la fase cristalina sulfurada y, adicionalmente, parece disminuir ligeramente el grado de apilamiento de las estructuras de MoS_2. Estos efectos estructurales por la presencia del fósforo pueden tener una influencia notable en las propiedades catalíticas de los sulfuros de molibdeno modificados. La actividad catalítica en hidrotratamiento de las partículas de MoS_2 tanto puro como aditivadas con fósforo serán evaluadas en futuros estudios.

REFERENCIAS

[1.] Euzen, P. Raybaud P., Krokidis X., Toulhaot H., le Loarer J.L., Jolivet J.P., Fridefond C. (2002) in: F. Schuth, K.S. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, Vol. 3, Weinheim Wiley VCH. p 1766-1770.

[2.] Ratnasamy P., Sivasanker S. (1980). Structural Chemistry of Co-Mo-Alumnina Catalysts Catalysis Reviews: Science and Engineering. 22, 401-429.

[3.] Breysse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M. (2003). Overview of support effects in hydrotreating catalysts. Catalysis Today. 86, 5-16.

[4.] Breysse M., Portefaix J.L., Vrinat M. (2003). Support effects on hydrotreating catalysts. Catalysis Today. 10, 489-505.

[5.] Candia R., Sørensen O., Villadsen J., Topsøe N., Clausen B.S., Topsøe H. (1984). Effect of sulfiding temperature on activity and structures of Co-Mo/AL2O3 catalysts, II. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. 93, 763-774.

[6.] Corma A., Martinez A,, Martinezsoria V., Montón J.B. (1995). Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate Catalyst. Journal of Catalysis. 153, 25-31.

[7.] Song C., Reddy K.M. (1999). Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co–Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. Applied Catalysis A: General. 176, 1-10

[8.] Klimova T., Calderon M., Ramirez J. (2003). Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. Applied Catalysis A: General. 240, 29-40.

[9.] Sakanishi K., Nagamatsu T., Mochida I., Whitehurst D. (2000). Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 155, 101-109.

[10.] Pawalec B., Mariscal R., Fierro J.L.G., Grennwood A. , Vasudevan P.T. (2001). Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. Applied Catalysis A: General. 206, 295-307

[11.] Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Sulfided catalysts based on apatite modified by adding zirconium e and Technology. In: Anderson J.R, Boudart M. (Eds.), Hydrotreating Catalysis, Science and Technology, vol. 11, Springer-Verlag, Berlin (1996).

[12.] Kabe T., Ishihara A., Qian W. (1999). Hydrodesulfurization and Hydrogeneraration: Chemistry and Engineering, Kodanska/Wiley-VCH. Tokio/New York

[13.] Farag H., Sakanishi K., Kouzu M., Matsumura A., Sugimoto Y., Saito I. (2003) Dibenzothiophene hydrodesulfurization over synthesized MoS2 catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 206, 399-408.

[14.] Candia R., Clausen B.S., Topsøe H. (1982). The origin of catalytic synergy in unsupported Co---Mo HDS catalysts Journal of Catalysis. 77, 564-566.

[15.] Zdrazil M. (1988). Recent advances in catalysis over sulphides. Catalysis Today. 3, 269-365.

[16.] Pereira P., Rivas G., Cordova J., Granadillo F., Marzin R., Solari B., Zacarias L. (2011). Disperse metal sulfide-based catalyst. US Patent 2011068045A1.

[17.] Delgado O., Sardella R., Jamal A., Granadillo F., Lopez E., Rivas A. (2009). Study of ultradispersed catalyst effect for a conversion process with steam, applied to heavy residues from Orinoco Belt crude oils. Proceedings of the World Heavy Oil Congress. Puerto La Cruz, Venezuela. N° 142.

[18.] Iwamoto R., Grimblot J., (1999) Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts. Advance in Catalysis. 44, 417-503.

[19.] Nagai M., Fukiage T., Kurata S. (2005). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over alumina-supported nickel molybdenum phosphide catalysts. Catalysis Today. 106, 201–205.

[20.] Poulet O., Hubaut R., Kasztelan S., Grimblot J. (1991) Experimental evidences of the direct influence of phosphorus on activity and selectivity of a MoS_2-γAl_2O_3 hydrotreating catalyst. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. 100, 857-863.

[21.] Kushiyama S., Aizawa R., Kobayashi S., Koinuma Y., Uemasu I., Ohuchi H. (1990) Effect of addition of sulphur and phosphorus on heavy oil hydrotreatment with dispersed molybdenum-based catalysts. Applied Catalysis. 63, 279-292.

[22.] López Cordero R., Esquivel N., Lázaro J., Fierro J.L.G., López Agudo A. (1989). Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts: I. Characterization of the oxidic state of P---Mo/Al $_2O_3$ systems. Applied Catalysis. 48, 341-352.

[23.] Fierro J.L.G., López Agudo A., Esquivel N., López Cordero R. (1989). Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts: II. Hydrodesulphurization activity and characterization of the sulphided state of P---Mo/Al $_2O_3$ systems. Applied Catalysis. 48, 353-363.

[24.] Sigurdson S., Sundaramurthy V., DalaiA.K., Adjaye J. (2008). Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/-Al_2O_3 sulfide catalysts in gas oil hydrotreating. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 291, 30–37.

[25.] Nava H., Espino J., Berhault G, Alonzo Nuñez G. Effect of phosphorus addition on unsupported Ni–Mo–W sulfide catalysts prepared by the in situ activation of nickel/tetramethylammonium thiomolybdotungstate. Applied Catalysis A: General. 302, 177-184.

[26.] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L. (1998). Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation. Catalysis Today. 45, 277-283.

[27.] Escalona E., Rivas G., Marzin R., Scott C., Pereira P. (2004). Empleo de emulsiones para producir catalizadores de hidrotratamiento. Proceedings of the XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Mérida, México p. 1534.

[28.] González I., De Jesus J.C., Molero H., Urbina C. (2003) XPS and Electron Microscopy Characterization of Thermal Decomposition Catalytic Emulsions. Microscopy and Microanalysis 9 (suppl 2).

[29.] González I., De Jesus J.C., RivasG., Urbina C. (2011). Estudio de sulfuros de molibdeno generados mediante la descomposición térmica de emulsiones agua/aceite. Avances en Ciencias e Ingeniería. 2, 51-62.

[30.] León V., Carraza J. (1989). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) sensitivity factors: A general and simple approach. Revista Técnica Intevep. 9, 81-89.

[31.] Erickson B., Helz G. (2000). Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: Satbility and lability of thiomolybdates. Geochimica et Cosmochimica Acta. 64, 1149-1158.

[32.] Helz, G., Miller C., Charnock J., Mosselmans J., Patrick R., Garner C., Vaughan D. (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta. 60, 3631-3642.

[33.] You J., Wu D., Liu H. (1986). Electrochemical studies of molybdate and thiomolybdates Polyhedron. 5, 535-537.

[34.] Briggs D., Seah M.P. (1990). Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, Chichester, UK.

[35.] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L., Moulder J.,Muilenberg G. (1979) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minesota.

[36.] Dake L. S., Baer D.R., Friedrich D.M. (1989). Auger parameter measurements of phosphorus compounds for characterization of phosphazenes. Journal of Vacuum Science and Technology A. 7, 1634-1638.

[37.] Farag H., Al-Megren H. (2009). Textural characterizations and catalytic properties of quasispherical nanosized molybdenum disulfide. Journal of Colloid Interface Science. 332, 425-431.

[38.] Perez De la Rosa M., Texier S., Berhault G., Camacho A., Yácaman M., Mehta A., Fuentes S., Montoya J., Murrieta M., Chianelli R. R. (2004). Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts. Journal of Catalysis. 225, 288-299.

ÁMBITO LEGAL DE LA INYECCIÓN SUBTERRÁNEA DE DESECHOS DE EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN

José Contreras-Quintero
PDVSA Intevep

Blanca Navarro
PDVSA Intevep

RESUMEN

Tradicionalmente, el desarrollo tecnológico sucede a la creación de normativas de regulación para la aplicación de nuevas tecnologías: no se puede regular lo que no se conoce. Este trabajo hace una revisión del marco legal para la inyección subterránea de desechos, tanto en países con mayor trayectoria en su aplicación, que constituyen una referencia, como en la República Bolivariana de Venezuela, donde la tecnología ha tenido pulsos débiles de aplicación y está siendo promovida intensamente en la actualidad. El propósito último fue construir el basamento legislativo para complementar una propuesta de norma interna para PDVSA que eventualmente pueda inspirar una resolución por parte de las autoridades reguladoras representadas por los ministerios del Poder Popular con competencias en Ambiente y Petróleo.

LEGAL FRAMEWORK FOR UNDERGROUND WASTES INJECTION

ABSTRACT

Traditionally, to use new technologies, technologic development comes after regulation norms as it is not possible to control what is still unknown. This paper reviews the legal framework about underground wastes injection, primarily, within more experienced countries which are a reference and, then, among Bolivarian Republic of Venezuela laws, where this technology has had a flashing development and, currently, it is being strongly promoted. The foremost aim is to build the legal basement in order to complement a PDVSA inner norm draft which eventually could inspire a general resolution from the regulating authorities represented by the Peoples Power Bureaux for Environment and Oil.

INTRODUCCIÓN

Luego de un análisis matricial, cuando las opciones de reducción en fuente, reciclaje y reuso no responden al alcance ambiental y económico en los proyectos de la industria de los hidrocarburos, la inyección subterránea de desechos (ISD) puede ser una alternativa segura y efectiva para disposición final. Sus fundamentos técnicos y avances a lo largo de más de 18 años en el ámbito mundial han sido ampliamente documentados [1, 2, 3, 4], según revisiones hechas para incentivar la inteligencia tecnológica desde PDVSA Intevep; como respuesta a las necesidades de planificación estratégica en gestión de desechos que se han acentuado en las áreas operacionales de Petróleos de Venezuela, S.A., con la ejecución del Plan Siembra Petrolera, entre cuyos ejes se encuentran el desarrollo de áreas nuevas, como la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) y la explotación en áreas marinas (*int. al.* costa afuera), así como, el crecimiento de la producción en áreas tradicionales. Todo esto implica un incremento en la tasa de generación y el volumen de desechos que incluyen fluidos y ripios de perforación, aguas de producción, efluentes, fondos de tanques y arenas de producción (particularmente en la FPO).

Este trabajo consiste en la revisión de criterios y normativas de regulación en las principales regiones del mundo con trayectoria en el uso de la inyección (Mar del Norte y Norteamérica), con el objetivo de analizar la situación actual de la República Bolivariana de Venezuela, donde la inyección subterránea de desechos es relativamente novedosa y la legislación es discordante respecto a su evolución técnica. Así se presenta este ejercicio, cuyos resultados pueden servir de basamento para una propuesta de la norma técnica de autorregulación para PDVSA, negocios y filiales, en ejercicio de su corresponsabilidad socioambiental y cumplimiento de sus compromisos con el Pueblo Venezolano. De igual manera, esta revisión de los aspectos legales pretende ser una contribución que sirva de soporte para la preparación de una regulación consensuada entre PDVSA, el MPPAMB y el MPPEP.

MARCO LEGAL INTERNACIONAL

Inicialmente, la inyección subterránea (cuyas denominaciones inglesas incluyen: *slurry fracture injection, cuttings re-injection, deep well injection, underground cuttings injection, wastes injection, etc.*) se concibió para disponer efluentes en industrias químicas y luego se extendió su aplicación para desechos de perforación de la industria petrolera. En algunos países se ha permitido la inyección subterránea de desechos como fluidos y ripios de perforación, aguas y arenas de producción, fondos de tanque, efluentes, desechos en fosas, materiales radiactivos de origen natural, salmueras, agua residual, crudo derramado, ácidos agotados, diesel, metanol, suspensiones sulfúricas producidas al procesar gases y condensados, emulsiones contaminadas de mercurio producidas por incompatibilidad de surfactantes en los procesos de mejoramiento de la producción, y suelos contaminados por derrames [1, 2, 3, 5, 6, 7, 8]. Las virtudes ambientales, operativas y económicas de la técnica han sido discutidas ampliamente y se encuentran respaldadas por un gran número de trabajos de desarrollo publicados en la literatura científica [1, 4, 9, 10, 11], que han demostrado que la inyección puede ser una solución efectiva. Sin embargo, aún no tiene suficiente difusión para la disposición de desechos de Exploración y Producción en localizaciones en tierra, siendo más considerada en operaciones de plataformas marinas.

La aparición de nuevas tecnologías viene, necesariamente, seguida por la creación de un marco de control por parte del Estado; este control se traduce en leyes de regulación. La insuficiencia de dicha regulación forma parte de las razones por las que ha ocurrido el desplazamiento de grandes trasnacionales hacia países subdesarrollados. Esto comenzó a revelarse en el encuentro sostenido en Leiden, Países Bajos, en 1997, entre el Instituto Americano del Petróleo, el Foro de Exploración y Producción, las principales operadoras y sus contratistas, *Greenpeace* y la Fundación Global para la Naturaleza. En este encuentro se puso en discusión la debilidad de las regulaciones ambientales de esos países, que representa la reducción de costos de producción al no exigir el uso de las mejores prácticas para la reducción de desechos en fuente, fluidos no tóxicos, tratamiento, disposición final o saneamiento y restauración de sitios impactados [6].

En las declaraciones de Estocolmo [12] y Río [13] se ha aceptado la afectación que sufren los países en desarrollo por la aplicación de normas que pueden resultar inadecuadas y representan un costo social y económico injustificado; de allí que se le exija a los Estados la promulgación de leyes eficaces sobre el Ambiente. La República Bolivariana de Venezuela, para alcanzar el desarrollo sostenible, ha integrado la protección del Ambiente en su Carta Magna, reconociendo que es imposible aislarla. Se reconoce una responsabilidad común pero diferenciada en la degradación ambiental global: los países desarrollados tienen mayor responsabilidad sobre el impacto ambiental y al mismo tiempo poseen la ventaja de la tecnología y sus recursos financieros [14].

Las desigualdades ya surgen en el planteamiento de los problemas ambientales. El enfoque de las convenciones internacionales se ha dirigido cada vez más a los problemas globales que pueden tener impacto sobre los países desarrollados, tales como el cambio climático y el agotamiento de la capa de ozono, en lugar de dirigirlos hacia aquellos que tienen efecto inmediato y serio sobre los países en desarrollo, como la carencia de agua potable, la contaminación del aire y la desertificación [14]. Un compromiso adquirido entre los países desarrollados de la Declaración de Río (Principio 9) es la cooperación para reforzar las capacidades internas mediante la mejora del entendimiento científico y el conocimiento tecnológico, fortaleciendo el desarrollo, la adaptación, la difusión y la transferencia tecnológica, en especial de tecnologías innovadoras, en términos preferenciales y no comerciales [13].

Cuando se han cuestionado las afectaciones ambientales de algunas empresas trasnacionales en países en desarrollo, sus representantes han declarado que han cumplido las leyes del país donde operan. Normalmente, estas leyes son menos estrictas respecto a las del Mar del Norte o Estados Unidos y hacen lícitas las afectaciones ambientales en el marco legal vigente. Adicionalmente, en estos países la presencia de activistas es reducida, poco efectiva y menos popular, por la falta de concientización. Así surgió la iniciativa de establecer lineamientos globales para la protección del ambiente contra el impacto de la industria de los hidrocarburos, pero fue abiertamente rechazada [6]. Es necesario debatir la corresponsabilidad socioambiental de las empresas, muchas de las cuales se encuentran ahora en la República Bolivariana de Venezuela bajo la figura de empresas mixtas.

Norteamérica: Estados Unidos

La Agencia de Protección Ambiental (APA – EE.UU.) regula las actividades de inyección por medio del Título 40: Protección del Ambiente [7], apartados 144 al 148; que son los fundamentos del Programa de Control de la Inyección Subterránea, CIS. En localizaciones marítimas, este programa no aplica, pues los acuíferos aprovechables no están presentes [2, 3, 5, 7, 15, 16, 17, 18].

El Programa CIS está regido por numerosas consideraciones de la ley federal estadounidense (*Endangered Species Act:* Ley de Especies Amenazadas; *Coastal Zone Management Act:* Ley de Administración de la Zona Costera; *Fish and Wildlife*

Coordination Act: Ley de Coordinación de Peces y Vida Salvaje; *Clean Water Act:* Ley del Agua Limpia; *Safe Drinking Water Act:* Ley del Agua Potable Segura [15]; *Resource Conservation & Recovery Act:* Ley de Conservación y Recuperación de Recursos) [16] y el documento Revisión del Programa Técnico (Regulaciones CIS), *(Technical Program Overview, UIC Regulations)* [5, 17]. Las regulaciones estadounidenses son complejas puesto que existe la legislación federal, emanada por la APA – EE.UU. y el congreso nacional; al tiempo que 31 de los estados que conforman la unión norteamericana, asociados a actividades de Exploración y Producción, poseen regulaciones y requerimientos propios cuyo grado de rigidez va desde directrices locales simples, hasta un compendio detallado de normas específicas [7].

A continuación se describen los apartados del Título 40, comenzando con el 144: «Programa de Control de la Inyección Subterránea», que está vinculado directamente con la Ley de Seguridad del Agua Potable (Parte C) [15]. Este apartado hace una clasificación del tipo de pozo inyector en función de las sustancias que inyecta (Tabla 1), define las fuentes subterráneas de agua potable (acuíferos aprovechables) y aquellas eximidas de protección (donde los desechos se pueden inyectar), prohíbe la inyección sin autorización, enumera y especifica los requisitos tradicionales y los posibles adicionales, para la obtención de permisos, delega responsabilidades puntuales y de autorización, establece los lapsos de expiración de permisos, requerimientos de seguimiento, estimaciones de costos y respaldo financiero que debe tener la empresa solicitante.

Tabla 1. Clasificación de pozos de inyección según la APA - EE.UU [19]

Pozo Clase	Definición
I	Permite la inyección de desechos peligrosos y no peligrosos
II	Para la inyección de efluentes, fluidos y salmueras asociados a la producción de hidrocarburos
III	Inyección de vapor, agua u otros fluidos para extracción de minerales (sales y uranio, e.g.)
IIII	Aunque prohibidos por el Programa CIS, en ellos se inyectan desechos radiactivos.
V	Pozos sépticos para disposición de aguas servidas. No tienen protección para evitar la contaminación de aguas subterráneas

Seguidamente, el apartado 145: «Requisitos del Programa de Control de la Inyección Subterránea», describe los requisitos para la solicitud de permisos, así como los lineamientos a las autoridades reguladoras estadales y las declaraciones legales. Es muy interesante encontrar en este apartado, los lineamientos que permiten a las tribus indígenas, reconocidas por la Secretaría del Interior, ejercer como responsables del programa de control de la inyección subterránea (Numerales 145.52, 145.56 y 145.58). En el apartado 146, *«Criterios y Estándares»*, se describen los criterios para calificar acuíferos no aprovechables, evaluar la integridad mecánica del pozo inyector, ejecutar el proceso de abandono de los pozos inyectores, requisitos de operación, seguimiento y reporte, entre otras consideraciones, particularmente dirigidas a los entes reguladores [7].

Con el título: «Programas de Control de la Inyección Subterránea de los Estados», el apartado 147 describe las consideraciones y particularidades de los programas de inyección administrados o supervisados bajo los diferentes criterios estadales en EE.UU., en contraste con la regulación generalizada de la APA – EE.UU. Se detallan las acotaciones especiales para los cincuenta (50) estados de la unión norteamericana, incluyendo sus territorios anexados de Guam, Puerto Rico, Islas Vírgenes, Samoa, Islas Marianas Septentrionales e Islas del Pacífico. Finalmente, el apartado 148, «Restricciones de la Inyección de Desechos Peligrosos», describe los lineamientos que restringen la inyección de determinados desechos. Entre los puntos más importantes de este apartado se citan [7]:

- La prohibición de diluir los desechos peligrosos inyectados en Pozos Clase I, en lugar de aplicar un tratamiento de estabilización previa a la preparación de la suspensión (*int. al.* lechada).
- La prohibición de inyectar solventes halogenados y no halogenados gastados, salvo que formen parte de algún lodo con un contenido menor al 1% (*v. et.* desechos peligrosos F001-F005).
- La inyección de ciertas dioxinas especificadas está prohibida (*v. et.* desechos peligrosos F020-F023 y F026-F027).
- El estado de California prohíbe la inyección (por encima del límite permisible) de los siguientes desechos: bifenilos policlorados [50 ppm], compuestos orgánicos halogenados [10.000 mg/kg], cianuros [1.000 mg/l], líquidos o lodos que contengan arsénico [500 mg/l], cadmio [100 mg/l], cromo [500 mg/l], plomo [500 mg/l], mercurio [20 mg/l], níquel [134 mg/l], selenio [100 mg/l], talio [130 mg/l] y líquidos con un pH menor a 2.

Existen en este apartado varias listas adicionales que se refieren a materiales peligrosos cuya inyección está prohibida. Igualmente, el apartado describe el proceso para solicitar el permiso especial de inyección de algunos de estos materiales, siempre que la justificación esté razonablemente fundamentada.

En los estados donde la APA – EE.UU. no ha otorgado una delegación del Programa CIS, se permite la inyección en pozos completados o abandonados, siempre que la zona de inyección sea capaz de aceptar el fluido bajo la presión de la columna hidrostática, i.e., sin fracturamiento hidráulico. En el Foro Anual de Protección de las Aguas Subterráneas, 2002 [19], la agencia de Louisiana para el Programa CIS presentó varios casos de suspensiones que alcanzaron la superficie. De allí, se produjo la determinación de reducir el gradiente de presiones de inyección a un intervalo permisible entre 0,11 kg/cm^2 y 0,21 kg/cm^2 por metro de profundidad. Las presiones normalmente exceden estos estándares, considerados arbitrarios por algunos y aceptables por otros [2, 3].

Los requerimientos en el área del Golfo de México desde 1999 están dados en un documento llamado Nota para Arrendatarios y Operadores (*Notice to Lessees & Operators*, NTL), (N° 99-G22) [3, 7]. Esta «NTL» provee los lineamientos para la disposición en el subsuelo bajo el fondo marino y el almacenamiento de desechos sólidos generados en actividades petroleras costa afuera. Esta norma, sólo aplica para los desechos clasificados como desechos exonerados de Exploración y Producción por la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos [16], que incluye fluidos de perforación, aguas de producción, materiales radiactivos de origen natural e, incluso, desechos asociados con las operaciones de manejo (e.g. guantes, trajes de protección, etc.) [3].

En la mayor parte de los estados productores de EE.UU. está permitido el uso de fosas para ripios, fluidos de perforación agotados y fluidos de completación de pozos, que luego son enterrados *in situ*. En 1988, la APA – EE.UU. hizo una determinación reguladora, bajo el Subtítulo C de la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos [16], que aclara que los desechos de Exploración y Producción están exentos de los requerimientos de gestión de desechos peligrosos. Una publicación, cuyo título es «Exoneración de los desechos de exploración y producción de hidrocarburos de las regulaciones federales de desechos peligrosos», incluye un extenso listado de desechos como fluidos de perforación, ripios, arenas producidas, efluentes y otros desechos asociados [20].

En la aplicación de la inyección se recomienda el término «suspensión» (*int. al.* lechada) para hacer referencia a la mezcla de desechos que se dispone. Esta suspensión está compuesta por dos fases: una fase fluida que puede ser de agua marina, aguas de lluvia contaminadas al escurrir en la localización, aguas de producción, efluentes, hidrocarburos derramados o contaminados, fluidos de perforación gastados; y una fase sólida de ripios de perforación, arenas de producción o suelos contaminados por derrames, triturados hasta una granulometría que permita su mezcla en suspensión dentro de la fase fluida [9].

Aunque el término «suspensión» no aparece especificado en las normas, se acepta razonablemente que los materiales incluidos en la lista podrían estar presentes dentro de ella. La definición de fluido dada por la APA – EE.UU. en el apartado 144, sección 3 del Título 40 dice: *«cualquier material o sustancia que fluya o se mueva bien sea semisólido, líquido de baja o alta viscosidad, gas o cualquier otro estado»* [*op. cit*. 3, 7]. Así, los desechos transformados en suspensiones son, en esencia, exentos y están asociados a Pozos Clasel (Tabla 1) [18].

Una de las primeras compañías en hacer uso intensivo de la inyección inició sus actividades en los campos del Talud Norte de Alaska en 1989, donde utilizaron fosas sin el debido control y tuvieron que responder ante el Departamento del Interior en EE.UU. Se abrió una crisis ante el plan de perforar el Refugio Nacional de Vida Salvaje en el Ártico, lo cual afectó gravemente las relaciones públicas de la empresa con la comunidad y sus clientes. En el Foro de Exploración y Producción (1993) ya se declaraba que *«la inyección de ripios y otros desechos fluidos en Alaska había permitido el uso de plataformas de perforación más pequeñas y por tanto, una reducción del impacto de la gabarra y menos tráfico pesado transportando materiales por la tundra»* [21]. Igualmente hubo un beneficio económico pues el costo por la restauración de las fosas fue tres veces superior al costo de la inyección [6].

En el Foro de Exploración y Producción se emitió, además, un documento normativo para las operadoras que desearan implementar su uso. El documento, que contenía recomendaciones, parámetros de referencia y experiencias acumuladas, fue desarrollado por representantes de las empresas Exxon, Amoco, British Petroleum, Chevron, Elf, Enterprise Oil, Statoil, Texaco y Total (según sus denominaciones en 1993) [6]. En ese entonces, la primera aplicación de inyección de desechos de Exploración y Producción en América del Sur estaba siendo ejecutada en Venezuela.

El desarrollo de la inyección logró resolver muchos problemas, pero como suele ocurrir con las tecnologías, se hizo inmediatamente clara la gravedad de la ausencia de una definición legal de responsabilidades, pues lo que parecía un método ambientalmente benigno también ha sido utilizado para disponer desechos prohibidos. Este tema fue tratado ampliamente en el Foro de Responsabilidad Ambiental en Alaska (1997)

[22]. Un año después, se dio a conocer ampliamente el caso de una contratista severamente multada por la inyección ilegal de desechos prohibidos. Un empleado declaró que se le ordenó inyectar 3,82 m^3 de desechos, que incluían crudo, solventes, pinturas, *thinner* (tolueno-benceno), fluidos hidráulicos y glicol en un pozo clase II del campo Endicott en Alaska [18].

Sobre este caso, en el Foro de Responsabilidad Ambiental en Alaska se dijo: «*a pesar de las diferencias fundamentales entre los pozos clase I y II de APA – EE.UU., el incidente de Endicott evidencia que los trabajadores no poseían un claro concepto de esta distinción. La aparente confusión fue fortalecida por la ausencia de registros y una desatendida revisión de la regulación*» [22]. Este incidente puso en duda la autorregulación, pues permitió descubrir que el sistema de seguimiento interno de la operadora no funcionaba, lo cual implicó sanciones y medidas de restauración con elevados costos, cuya responsabilidad práctica fue conferida a los trabajadores.

Norteamérica: Canadá

Canadá tiene regulaciones similares al Convenio Oslo-París (OSPAR) y sólo se pueden descargar los ripios con fluidos de base acuosa en una cantidad determinada y luego de haber aplicado tratamientos que garanticen la remoción de la mayor cantidad de orgánicos contaminantes. Sin embargo, la regulación canadiense parece ser menos rígida y detallada que la del Mar del Norte, con menos refuerzo restrictivo e incluso más confiada en la autorregulación por parte de las empresas. Varias leyes canadienses regulan lo que se puede y no se puede descargar en los Grandes Bancos de Terranova y la Plataforma Escocesa, las dos principales áreas de producción de hidrocarburos. El resumen fue compilado por la Oficina Nacional de Energía y representantes de las compañías en esas áreas [23]. Según estos lineamientos, los fluidos sintéticos (biodegradables, poco o nada tóxicos) o de base aceitosa no se pueden descargar al mar. Los ripios impregnados con fluidos de base acuosa se pueden descargar, pero no aquellos con fluidos de base aceitosa. Los ripios impregnados con fluidos sintéticos o de aceite mineral se pueden descargar siempre que se haya determinado, por medio de un estudio de factibilidad técnica y económica, que su inyección no es aplicable y con la condición de emplear, en costa afuera, una tecnología que permita reducir el contenido de aceites y grasas. En la Tabla 2 se muestran los valores límite en la norma canadiense para la descarga directa de algunos desechos. Las sustancias químicas en operaciones marinas no tienen regulaciones específicas en Canadá. La Norma de Producción y Conservación exige al operador incluir en su plan de protección ambiental un sumario de las sustancias a utilizar en sus operaciones de producción y mantenimiento [24].

La Ley de Pesca (Sección 36) dice: «*nadie depositará o permitirá el depósito de sustancias dañinas de ningún tipo, en aguas frecuentadas por peces*». El término «dañinas» se refiere, según la ley, a las aguas que contienen sustancias disueltas en tal cantidad o concentración, o que fueron tratadas o procesadas por medio de calor u otros procesos, a partir de su estado natural, de modo que si son añadidas a otras aguas, podrían degradar o alterar su calidad perjudicando a los peces o su hábitat. Sin embargo, la Ley de Pesca acepta la descarga autorizada por el agente regulador, de modo que la contaminación puede ser oficialmente aprobada [25].

Otro documento es la «Ley de Protección Ambiental de Canadá» que, entre otras cosas, regula el control de la disposición en el océano, la cual requiere autorización previa (Sección VI). Sin embargo, este concepto de «disposición» no incluye las descargas derivadas por la exploración, explotación y otros procesos asociados a recursos minerales del fondo marino, *i.e.*, no regula las actividades de Exploración y Producción [26]. Entre los convenios internacionales de los cuales Canadá es signatario se encuentran el Convenio para la Prevención de la Contaminación del Mar, MARPOL 1973/1978 [27], la Agenda 21 [28] y la Convención de la Diversidad Biológica [29]. Las actividades en el mar son mucho menores y han sido desarrolladas recientemente. En algunas regiones costeras laboralmente deprimidas, las operaciones marítimas de Exploración y Producción representan una gran oportunidad de empleo, razón por la cual los controles ambientales parecen ser aplicados con un toque relativamente ligero [6].

A partir del año 2000, luego de varios episodios de contaminación con fluidos de base aceitosa y algunos problemas ambientales asumidos por el gobierno y la industria, que siempre han trabajado de forma aliada como regulador y regulado, ocurre una convergencia al uso de la inyección, luego que pruebas piloto demostraran la existencia de buenas formaciones receptoras. El sistema canadiense hace un fuerte contraste con sus pares de EE.UU., donde la confrontación entre la industria, la APA – EE.UU. y los grupos ambientalistas es mucho más frecuente y enérgica [6].

Tabla 2. Norma canadiense para descargas en cuerpos de agua [25]

Desecho	Condición	Estadística / Observación	Variable	Límite
Aguas de producción	Descarga	Muestra cada 12h Media ponderada (volúmen) 30 días Media aritmética 24h	Aceites y grasas	30 mg/l 60 mg/l
Fluidos de perforación	Sólo pueden descargarse fluidos de base acuosa		Aromáticos Policíclicos	10 mg/kg
Ripios	Sólo pueden descargarse impregnados en aceite	Muestra cada 12h Media ponderada (masa) 48h En g crudo/100 g ripios	Aceites y grasas	6,9 g crudo / 100 g ripios
Aguas de instalación	Tratadas previa descarga	Muestra cada 12h	Aceites y grasas	15 mg/l
Aguas marinas operativas	Descarga	Muestreo según agente ambiental	Aceites y grasas	15 mg/l
Aguas de lluvia o de mantenimiento	Descarga directa / tratamiento	Sólo si entran en contacto con áreas contaminadas en la plataforma	Aceites y grasas	15 mg/l
Arenas de producción	Descarga		Aromáticos, Aceites y grasas	
Fluidos de completación, estimulación y mantenimiento de pozos	Descarga / Tratamiento / Dilución en aguas de producción	No aplica para fluidos carburantes de diesel u otros ricos aromáticos que deben ser llevados a tierra	Aceites y grasas pH	15 mg/l pH < 5
Aguas refrigerantes	Descarga	Criterio de agente ambiental	Cloro y biocidas	
Salmueras	Descarga			
Aguas servidas	Descarga	Podría haber algún tratamiento adicional		
Desechos sólidos de cocina	Trituración y descarga		Granulometría	< 6 mm Ø
Materiales Radioactivos de Origen Natural MRON	Descarga Prohibida	** Regulación particular	U, Th, K, Ra, Rn	
Otros desechos	Descarga Prohibida sin consultar	* Traslado a tierra		

Mar del Norte: OSPAR

La Comisión para la Protección del Ambiente Marino en el Atlántico Noreste (OSPAR, Oslo-París) [8], brinda la base para las leyes nacionales que gobiernan la descarga mar adentro de los desechos de perforación en los estados miembros: Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Francia, Alemania, Islandia, Irlanda, Países Bajos, Noruega, Portugal, España, Suecia y el Reino Unido. Según este convenio, se permite la descarga de ripios y fluidos de base acuosa con menos del 1% p/p y sometiendo el desecho a pruebas que demuestren su biodegradabilidad en un tiempo específico y la inexistencia de bioacumulación.

Los principios de operación que regulan la descarga en el mar toman en cuenta la persistencia, la toxicidad y otras propiedades nocivas, así como la bioacumulación de químicos en los desechos de perforación, si bien estos criterios no tienen la misma ponderación para todas las sustancias. También se toman en cuenta la cantidad de desechos y la ubicación del punto de descarga. Algunas disposiciones y principios operativos del Convenio de OSPAR se encuentran en la Tabla 3 [6].

Tabla 3. Algunas disposiciones y principios operativos del OSPAR [8]

Disposiciones OSPAR
• Exigir a las operadoras la firma de compromisos de precaución (principio de «multas al contaminador»), uso de tecnologías limpias, las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales.
• Conceder a la Comisión OSPAR el poder de adoptar normativas que no puedan ser abolidas o sorteadas legalmente.
• Permitir la participación de observadores (contraloría social), en el trabajo de la Comisión.
• Establecer derechos para acceder a la información sobre el área marítima del Convenio.
Principios Operativos
• Las operadoras deben asegurar que no utilizarán fases fluidas orgánicas (OPF, en inglés) para perforación mar adentro, ni las descargarán en una zona marítima sin autorización previa de la autoridad nacional competente.
• El uso de fluidos con base de aceite diesel está prohibido.
• La descarga en el mar de ripios contaminados con fluidos base aceitosa en una concentración mayor a 1% p/p está prohibida.
• El uso de fases fluidas orgánicas en la primera fase de la perforación está prohibido (las excepciones deben ser respaldadas ante la autoridad nacional competente, por razones geológicas o de seguridad).
• La descarga de ripios contaminados con fluidos sintéticos sólo puede ser autorizada bajo circunstancias excepcionales (tales autorizaciones deben estar fundamentadas en la «política de tecnologías limpias: mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales»).

El RU posee el mayor número de instalaciones costa afuera reguladas por el Convenio OSPAR y, por tanto, la mayor cantidad de descargas de desechos de perforación. Sin embargo, sus prácticas de gestión de desechos parecían ser menos eficientes en contraste con Noruega, Dinamarca, Alemania y los Países Bajos, cuyos reportes de volúmenes de descarga eran menores en proporción a lo que su número de instalaciones sugeriría. Estos países manejan un régimen de operaciones mucho más riguroso y reforzado y han tomado seriamente las regulaciones del OSPAR, mientras que el RU parece limitarse a informar a las empresas sobre el convenio, sin una obligación legal. El RU está prohibiendo la descarga de sintéticos, a diferencia de otros países signatarios, mientras los ripios impregnados con fluidos de base aceitosa se trasladan a tierra o se inyectan [6].

A mediados de los años 90, la organización *Greenpeace* emitió severas declaraciones sobre el régimen regulador del RU: «...no existe un cuerpo de regulación para las descargas. Los problemas operacionales inesperados ocurren e implican la descarga de fluidos de base aceitosa. Mientras se hace el cambio de barrena, los fluidos se derraman sobre la plataforma de perforación y son lavados al mar. También existe la posibilidad de que los fluidos se filtren por el revestidor y se mezclen con el agua intraformacional pasando a las aguas de producción, que suelen ser descargadas». El área británica del Mar del Norte es descrita como una importante zona de descargas, con un estimado de más de 5.000 tn de ripios impregnados en fluidos de base aceitosa, descargados en 1998 y el 65% del volumen total de aguas de producción aceitosas aceptado por el Convenio OSPAR. Entre 1984 y 1998, las estadísticas del OSPAR mostraban que el gobierno británico permitió la descarga de un total de 153.642 tn de desechos de perforación con crudo y fluidos con base aceitosa (diesel), un promedio de 10.242 tn/año; esto fue el 82,6% de las descargas totales del OSPAR (186.758 tn) [6]. El Convenio OSPAR incluye una lista de sustancias cuya toxicidad ha sido estudiada (Estándares «A» y «B») para control de químicos en el mar [8, 30].

Mar del Norte: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte (RU)

Actualmente, las descargas de desechos con fluidos base acuosa en la plataforma continental del Reino Unido, se regulan bajo el Esquema de Notificación Química en Actividades Costa afuera (*Offshore Chemical Notification Scheme*, OCNS) [31], conformado por lineamientos de acuerdos voluntarios con las empresas. La evaluación de los estándares británicos respecto a la descarga de ripios con fluidos base acuosa se resume en: autorización para la descarga, con un límite de 5% p/p en material orgánico, pues consideran que no generan impacto ambiental más allá de un posible efecto de asfixia en organismos vivos, si las corrientes no dispersan el material, saliendo del esquema tradicional de toxicidad, bioacumulación y persistencia. Estos desechos se generan en la primera fase de perforación, la más próxima al fondo del mar y la de mayor diámetro [6].

A lo dicho por *Greenpeace* sobre las regulaciones de descarga del RU, inicialmente, las regulaciones para su plataforma continental en el Mar del Norte prohibían la descarga de ripios contaminados con hidrocarburos por encima de 100 g/kg. En 1994, los pozos de exploración se regularon a un límite de 10 g/kg y, en 1997, este límite se aplicó a todos los pozos de Exploración y Producción hasta alcanzar la política de «cero descargas» [2, 3, 10]. Las compañías operadoras se vieron en la necesidad de analizar las alternativas de disposición de desechos: rápidamente se descartó el confinamiento en suelo como opción. Esta decisión se tomó por razones de seguridad, costos y el creciente número de fosas y suelos afectados directamente por estas técnicas, revelándose que llevar el problema a tierra no es ambientalmente responsable ni económicamente prudente [6].

Las declaraciones de impacto ambiental son requeridas en aguas británicas si:

- La distancia desde el pozo a la costa es menor a 40 km.
- Existe un Área Especial de Conservación o un Área de Protección Especial (en Venezuela: ABRAE) en un radio de 40 km, con centro en el pozo.
- Existen concentraciones de aves, consideradas importantes, en un radio de 20 km del pozo.
- La programación de las perforaciones se hace bajo la sensibilidad biótica debida a las estaciones: concentraciones de aves marinas y mamíferos, desove de peces o anguilas.
- Existen actividades pesqueras o elementos biológicos (como corales) que podrían ser afectados en un radio de 20 km.
- Se corta algún canal de navegación en un radio de 20 km.

La legislación británica incluye también las recomendaciones del Convenio OSPAR, en cuanto a los límites permisibles en masa para algunas sustancias descargadas en una tasa anual. Las solicitudes de autorización no sólo son sometidas a las autoridades ambientales, sino también a organizaciones no gubernamentales como asociaciones de pescadores, organizaciones ambientalistas y al público en general, dejando al menos 4 semanas para recibir comentarios. Una vez transcurrido el tiempo, la Secretaría de Estado considera el estudio de impacto ambiental y los comentarios generales que haya recibido, para emitir un permiso o aprobación del proyecto. Cualquier persona podría solicitar la anulación del permiso hasta seis semanas después de su publicación, siempre que se fundamente en el no cumplimiento de algún requisito de la regulación vigente; esto ilustra el poder de la participación ciudadana [6].

Es importante resaltar que la geología del Mar del Norte favorece en gran manera la aplicación de la inyección; su sustrato puede considerarse naturalmente ideal para este método: capas casi horizontales, fallamiento leve, sellos excelentes y actividad sísmica mínima. Esto implica el mayor grado de seguridad y economía en su aplicación, lo cual ha favorecido su aprobación por parte de las autoridades y su difusión entre las operadoras. La Asociación de Operadoras Costa afuera del Reino Unido ha declarado que «actualmente, la única técnica aceptable para el manejo de ripios de perforación de plataformas marinas es la reinyección... Sin embargo, hay un número de tecnologías emergentes en tierra con potencial uso para costa afuera» [6].

Mar del Norte: Noruega

Noruega es firme en la aplicación de la política de reducción en fuente por la vía de reciclaje y reuso, exigiendo a las operadoras tecnologías que garanticen la pureza de las sustancias que utilizan. La descarga de químicos, aunque esté dentro de las listas del OSPAR, está expresamente prohibida. La agencia noruega *Det Norske Veritas*, DNV, publicó un informe [32], sobre las mejores alternativas para tratar las enormes cantidades de desechos de perforación en el Mar del Norte, acumuladas por casi 30 años. Sus conclusiones tuvieron mucha relevancia para el desarrollo de campos nuevos costa afuera como la plataforma de Sajalín (Rusia). La DNV señala: «la inyección de ripios es actualmente la única técnica establecida para disposición mar adentro» [6].

En un análisis matricial, la inyección normalmente resulta favorecida en todos los criterios; sólo es descartable cuando la geología del sustrato no es adecuada para el proceso. La empresa noruega Statoil describe el transporte a tierra de los desechos para su tratamiento como «una solución costosa que no tiene el apoyo de los países ambientalmente conscientes como Noruega, Canadá y Nueva Zelanda». Los pozos que maneja Statoil producen grandes volúmenes de ripios, por lo que la inyección representa para ellos una solución atractiva, definitiva y económica [6].

Un equivalente del MPPA es la Autoridad del Estado de Noruega para el Control de la Contaminación, que regula el uso de fluidos por medio de permisos de descarga. Los fluidos de base acuosa son evaluados bajo parámetros OSPAR sobre potenciales de bioacumulación y biodegradabilidad y reciben un permiso de descarga si se comprueba que son inocuos. Los sintéticos están prohibidos en algunas áreas (Norte del Paralelo 62°); sin embargo, donde se permite la descarga, se regulan de igual modo que los de base acuosa. Todos los fluidos de base aceitosa son inyectados o llevados a tierra para tratamiento. La descarga de sólidos con más del 1% p/p en hidrocarburos u orgánicos está prohibida, independientemente del tipo de base del fluido (sintética,

acuosa o aceitosa) [8].

La regulación noruega [33, 34, 35] es tan detallada y específica como la del Reino Unido, pero las exigencias son más severas, aunque existe todavía cierta confianza en la autorregulación por parte de las empresas. Las condiciones generales en Noruega para los permisos de descarga incluyen:

- Un límite de 40 mg/l de hidrocarburos en aguas descargadas, promediado en un mes, con la prohibición específica de no diluir el agua antes de tomar las muestras de análisis.

- Plantas de tratamiento de aguas y lodos para operar con un efecto ambiental mínimo, i.e., si existieran equipos que puedan poner los valores por debajo de los límites permitidos, entonces es necesario incluirlos en la estrategia de manejo.

- Especificaciones detalladas de muestreo y análisis de laboratorio, incluyendo muestras paralelas que deben ser enviadas a laboratorios independientes, para verificar su validez.

- Auditoria anual de las técnicas de muestreo y análisis de las operadoras.

Consideraciones generales

Se han identificado barreras económicas y reguladoras que pueden explicar la poca difusión de la inyección. Una barrera de carácter regulatorio la constituye la limitación de las presiones de inyección, para prevenir la generación de fracturas en las capas sellantes. Otra barrera de tipo regulador se ha observado en Kazajstán, donde la legislación que rige las operaciones en el Mar Caspio señala la obligación de transportar los desechos a tierra para tratamiento y disposición final, siempre que no sea en fosas. Las operadoras desean utilizar la inyección, pero es necesario convencer a las agencias reguladoras pues consideran la inyección como un método de creación de fosas subterráneas, al disponer la suspensión con ripios en el subsuelo [3]. Por otra parte, legislaciones estrictas como las de Noruega y Canadá resultan beneficiosas para la inyección puesto que reducen las alternativas de disposición.

El mayor obstáculo para la aplicación de esta tecnología es la obtención de permisos, bien porque las agencias reguladoras no han establecido un programa de control para los procesos de inyección o porque las compañías operadoras no se han familiarizado con la técnica. A pesar de la variedad de normas de cada país, muchos requisitos son esencialmente los mismos. Comúnmente vienen implícitos como lineamientos metodológicos y técnicos del proceso. Las operadoras pueden utilizar esos lineamientos para preparar una solicitud de permiso, mientras que las agencias reguladoras lo hacen para establecer sus requisitos [2, 3].

Las normas ambientales y los requisitos de permiso han sido creados para minimizar riesgos. Frecuentemente, ambos se han tratado en acuerdos, especialmente en las áreas marinas [9]. Se puede señalar que el éxito experimentado en la obtención de permisos por parte de las compañías de mayor trayectoria, se atribuye a una buena comunicación y participación de las agencias reguladoras, compromiso total de las operadoras y buenos estudios de ingeniería y mitigación de riesgo, en sinergia entre las compañías de servicio y las operadoras [2].

UN RETO PARA VENEZUELA

Los intentos por implantar la tecnología de inyección subterránea de desechos en Venezuela han sido débiles y esporádicos, a pesar de haber ocurrido aquí la primera experiencia de América del Sur en 1993. Se han dado experiencias de inyección subterránea de desechos con esfuerzo propio de PDVSA en el Lago de Maracaibo, Distrito Norte de Monagas, Morichal y Corocoro, con la intervención de empresas como Chevron-Texaco y Conoco-Philipps, que entonces administraban campos bajo los convenios operativos. Sin embargo, este proceso de asimilación de una tecnología, que evita el impacto de suelos, reduce el potencial de afectación de aguas y optimiza las actividades de Exploración y Producción, debe superar dos retos formales: primero, su carácter novedoso para PDVSA como operadora y para el MPPAMB y el MPPEP como agentes reguladores; segundo, las limitaciones de su aplicación debido a la legislación vigente. Ambos elementos se han articulado en un sistema cíclico: la falta de pericia incrementa la incertidumbre en PDVSA para la gestión de riesgos y la misma situación, en el MPPAMB y el MPPEP, determina las limitaciones para ejercer un rol de contralores sobre la tecnología. A estos retos formales debe sumarse un tercero de carácter informal, mucho más difícil de superar por ser de orden subjetivo: la reacción defensiva por las tecnologías de manejo en superficie, dentro y fuera de PDVSA, conocida en el ámbito organizacional como «resistencia al cambio».

Es importante que quienes toman decisiones en PDVSA reciban información sólida para visualizar las implicaciones de la implantación de la inyección: deben comprender que no se la presenta como única solución ambientalmente segura y rentable, porque ciertamente ninguna tecnología puede considerarse como tal. La elección de una práctica para el tratamiento y disposición final de desechos es un proceso de análisis matricial que se circunscribe a cada uno de los campos de Exploración y Producción; no se pretende enaltecer aquí a la inyección como la mejor ni, mucho

menos, como la única tecnología para un desempeño ambiental eficiente.

En los actuales momentos, PDVSA ha asumido el control de la actividad operadora en el ámbito nacional, lo cual incluye la operación en el Lago de Maracaibo y las actividades en zonas marinas (Golfo de Venezuela, Mar Caribe, Plataforma Deltana); si bien la política «cero descarga» no está establecida por la legislación nacional vigente, los lineamientos de PDVSA, como empresa comprometida con el Pueblo Venezolano, incluyen la responsabilidad de garantizar la optimización de sus operaciones, en cuyo caso correspondería la única política ambientalmente justa: «cero descarga». Es importante asumir e impulsar la política ambiental de la Nueva PDVSA respecto a este tema, para orientar opiniones precipitadas a favor o en contra de la inyección. Aunque esta práctica ha sido incorporada como parte de las tecnologías ambientales y tendencias tecnológicas contempladas en el plan tecnológico ambiental de PDVSA Intevep desde el año 2000 y forma parte de varias propuestas de estrategia de gestión ambiental (Fig. 1) [36, 37], ha tenido que impulsar un cambio de paradigmas, necesario para superar los obstáculos heredados de visiones extemporáneas a la Nueva PDVSA.

Naturalmente, en ese proceso de adaptación y difusión de la inyección subterránea de desechos se ha encontrado cierta resistencia al cambio, acompañada de algunas controversias puesto que la tecnología es amplia en cuanto a la variedad de desechos que puede disponer, incluyendo sólidos como ripios, arenas de producción, fluidos de perforación agotados, aguas de producción, salmueras, materiales radiactivos de origen natural, entre otros [1, 2, 3, 4, 5, 7, 20, 51, 52]. Dado que su aplicación ocurre en el subsuelo, en función de la configuración estratigráfica y estructural, la inyección puede evitar la afectación de suelos y garantizar, además, la protección de acuíferos aprovechables y aguas marinas. Su rendimiento en cuanto a tiempo de aplicación, su potencial de reducción de responsabilidad futura, así como su relación de costos de inversión y beneficio ambiental constituyen una revolución en los ámbitos donde existen prácticas tradicionales con profundo arraigo, particularmente, económico [38, 39, 40, 41].

Dicha situación podría ocurrir igualmente con la inyección, si se masificara de manera irresponsable, favoreciendo la proliferación de potenciales fuentes de contaminación de acuíferos o yacimientos aprovechables. Es importante concientizar que, sobre cada práctica de tratamiento y disposición, se puede tener una óptica positiva con muchas ventajas y una óptica negativa con muchas limitaciones.

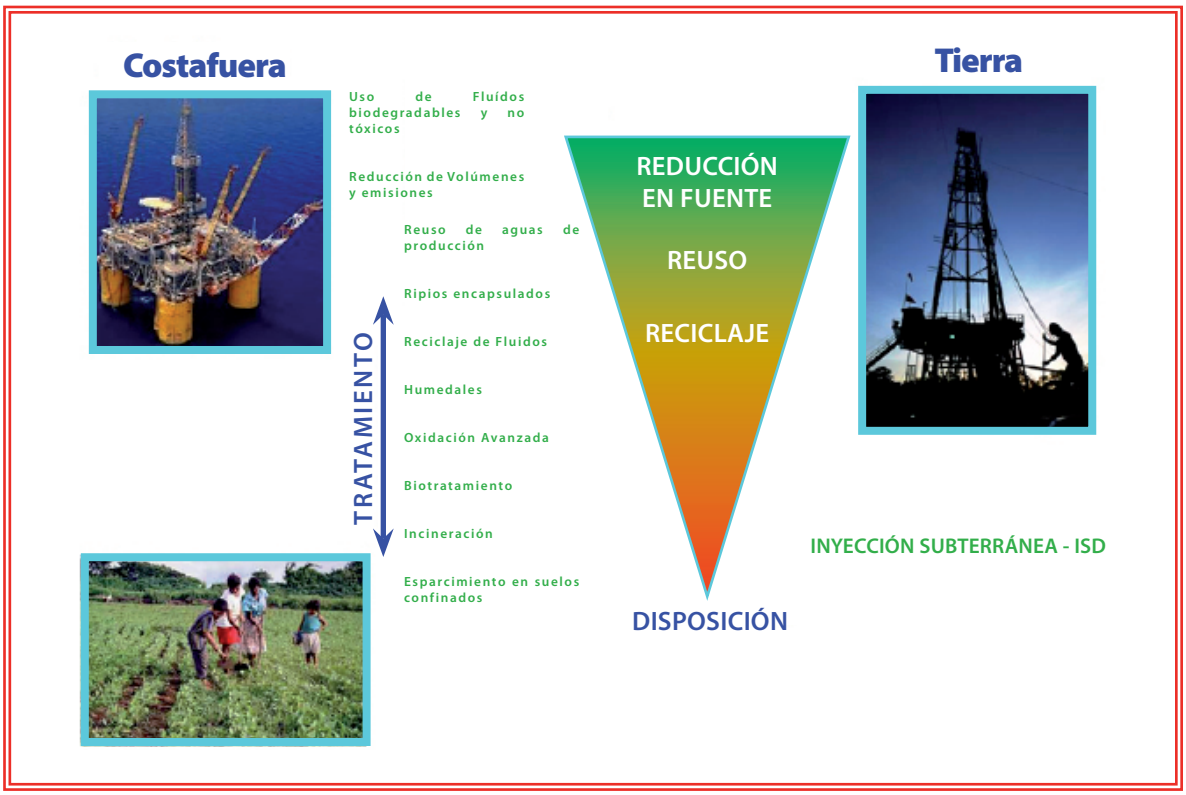


Fig. 1. Modelo de estrategia ambiental orientado a la minimización de desechos y jerarquía de algunas opciones tecnológicas, fundamentada en el principio 3R: reducción, reuso y reciclaje (Modificado [36, 37])

Lo esencial es promover el carácter matricial del análisis que debe llevarse a cabo en cada situación y escenario de operación para seleccionar la alternativa tecnológica adecuada, tomando en cuenta la Política Ambiental de la Nueva PDVSA para la gestión de desechos.

Es preciso analizar la existencia en el país de una legislación *ad hoc*, incompleta y difusa desde el punto de vista técnico, que debe tener sus fundamentos primarios en tratados y convenios de derecho internacional suscritos por el país. Es en tales tratados y convenios donde la teoría pura del Derecho sitúa la llamada «norma fundamental» [42]. Los países que se adhieren a convenios o tratados internacionales les otorgan jerarquía próxima a su carta magna; en el caso de la República Bolivariana de Venezuela, se ubican en el escalafón inmediatamente inferior a la Constitución de la República Bolivariana de Venezuela (CRBV) [43], junto a las leyes orgánicas, entre ellas las que regulan materias de orden ambiental, y por encima de la resolución ministerial (Fig. 2), que se sugiere en este trabajo como la vía más expedita.

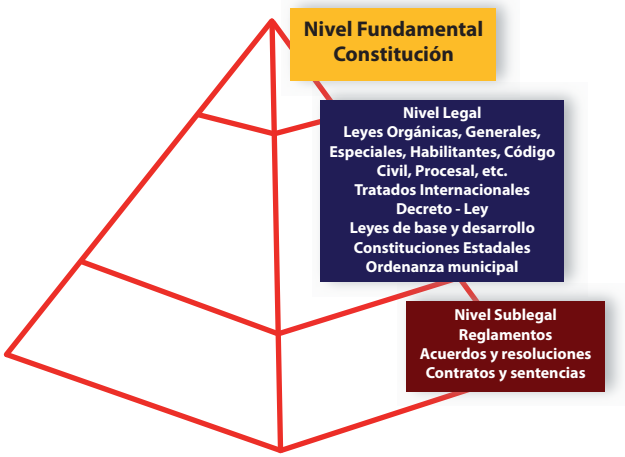


Fig. 2. Ordenamiento jurídico inspirado en la teoría pura del Derecho de Kelsen

Estos principios de orden o derecho internacional se replantean en la CRBV y se coordinan o desarrollan en el ordenamiento jurídico interno. En concordancia con lo anterior, el marco legal que podría sostener los principios para la inyección subterránea de desechos en la República Bolivariana de Venezuela está establecido fundamentalmente por los artículos 127, 129, 299 y 304 de la CRBV, inspirados por los convenios, convenciones, protocolos y tratados internacionales que se mencionan a continuación:

- Convención para la Protección de la Flora, la Fauna y de las Bellezas Escénicas Naturales de los Países de América [44];
- Tratado de Cooperación Amazónica [45];
- Convenio para la Protección y Desarrollo del Medio Marino en la Región del Gran Caribe [46];
- Protocolo relativo a la Cooperación para Combatir los Derrames de Hidrocarburos en la Región del Gran Caribe [47];
- Convención Relativa a los Humedales de Importancia Internacional como Hábitat de Aves Acuáticas – Convención RAMSAR [48];
- Convenio sobre la Diversidad Biológica [49];
- Protocolo relativo a las Áreas de Flora y Fauna Silvestres Especialmente Protegidas, que preserva en la zona de aplicación del Convenio para la Protección y Desarrollo del Medio Marino en la Región del Gran Caribe [50].

El aspecto técnico lo regulan los decretos 883 sobre las normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos [51] y 2.635 que trata las normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos [52]. Cabe destacar que la regulación para la tecnología de inyección y sus programas de control en toda la normativa técnica ambiental venezolana se reduce a 4 artículos.
En el Decreto 2.635, la inyección en acuíferos no aprovechables o yacimientos agotados se contempla como opción para la disposición de desechos que incluye ripios y fluidos de perforación de base acuosa, base aceitosa o sintética, que contengan algún tipo de hidrocarburo. No se incluyen los desechos provenientes de procesos de refinación e industrialización de crudos; así como tampoco, otros desechos de Exploración y Producción como fondos de tanques, suelos contaminados con hidrocarburos, arenas producidas, cenizas residuales, sulfuros de mercurio o material radiactivo de origen natural, que en otros países se están disponiendo por medio de la inyección [1, 2, 3, 4, 53, 54, 55].

Siguiendo la técnica legislativa en el decreto, bajo un orden meramente enunciativo, sin carácter taxativo, la inyección aparece como última opción contemplada para ripios con fluidos de base acuosa (artículo 48) y la primera considerada para ripios con fluidos de base aceitosa (artículo 52), junto con el biotratamiento, el esparcimiento en suelos y la incineración, prácticas que además son las únicas admitidas (artículo 54) para la disposición de arenas de producción, fondos de tanques, suelos contaminados y lodos aceitosos de separadores de fluidos [52].

Los criterios más específicos para la técnica de inyección en Venezuela se encuentran en el Decreto 883: Sección VI del Capítulo III que describe las posibilidades de inyectar o descargar en el subsuelo. El proceso es admitido para fluidos

de perforación (base acuosa o aceitosa), aguas de formación y efluentes, en acuíferos lenticulares. Los desechos con hidrocarburos así como los hidrocarburos residuales, son inyectables en yacimientos agotados. En este decreto no se mencionan los ripios, aunque puedan incluirse como desechos triturados contenidos en una suspensión que, técnicamente, puede considerarse como un fluido; sin embargo, esto no se encuentra explícitamente definido. Por otra parte, es necesario describir con detalle el término «desechos con hidrocarburos» y crear una lista específica de aquellos que puedan considerarse como tales, e.g. los fondos de tanques y las arenas de producción [51].

Según los criterios técnicos establecidos en el Decreto 883, la inyección debe ejecutarse a más de 200 m por debajo de la base del último acuífero aprovechable (el más profundo) y que haya una capa impermeable de, al menos, 30 m de espesor, que los separe o una capa semipermeable de 200 m de espesor, como mínimo. Los estratos receptores deben estar limitados por barreras impermeables supra e infrayacentes, de espesor mayor a 2 m cada una, constituidas por materiales finos (lutita, lodolita, etc.) de baja permeabilidad, de modo que impidan el movimiento vertical de los fluidos inyectados. La petrofísica del estrato receptor, así como su geometría, deben garantizar el confinamiento de la suspensión, por tanto, la seguridad ambiental de la inyección: espesor mínimo de 3 m, permeabilidad mayor a 50 mD, matriz arcillosa menor a 15% y porosidad mayor a 12%. Sus dimensiones de espesor y extensión lateral deben estar bien definidas para estimar el límite del volumen de inyección, sin que sea excedida la presión de fractura de las barreras impermeables [51].

El proceso de inyección con fracturamiento hidráulico no se menciona explícitamente ni se describe; tampoco sus modalidades de inyección por el espacio anular o vía pozo exclusivo. El límite del volumen de inyección se define en función de la capacidad de la roca receptora y no por medio de un diseño especial para la completación del pozo inyector. En la práctica, el volumen que una roca puede contener, con dimensiones medias, porosidad y saturación regulares, se puede considerar infinito, mientras que el componente del sistema que posee un límite finito de vida útil es el pozo.

Tampoco existe una definición sobre gradiente de presión, tasa o período máximo de inyección, así como una definición explícita que establezca la relación entre los pozos generadores, sus desechos y el pozo inyector. Por otra parte, la experiencia ha demostrado que los valores señalados en el Decreto 883 sobre geometría y propiedades petrofísicas de las rocas involucradas en el proceso, podrían considerarse arbitrarios e incluso proveen una garantía de contención muy pobre.

Debe observarse que un elemento propio del ordenamiento jurídico es el principio ontológico de libertad, planteado como principio de clausura: aquello que no esté prohibido, está permitido. De modo que, respecto al desarrollo de la tecnología, existen muchos vacíos. La norma señala la posibilidad de inyectar desechos en yacimientos petroleros o petrolíferos, sin establecer las condiciones en que éstos se encuentren: en producción, una vez culminada la producción por los medios conocidos o luego de un análisis técnico que certifique su abandono. ¿Qué ocurre con los yacimientos de gas? Es necesario establecer claramente los criterios para considerar que un yacimiento de hidrocarburos, que no puede explotarse con tecnologías actuales, podrá eventualmente explotarse en el futuro.

La regulación sobre el seguimiento del proceso, descrita en el parágrafo único del artículo 17, se detalla en el artículo 18, cuyos requisitos se presentan a continuación [51]:

- Identificación del solicitante.
- Justificación de la solicitud.
- Cantidad, calidad y variaciones que presenta el fluido a inyectar.
- Características hidrogeológicas del estrato receptor (permeabilidad, cantidad de arcilla, porosidad y espesor de la capa almacén).
- Características del acuífero receptor, indicando localización, calidad de agua y usos presentes y futuros.
- Características estructurales, confinamiento y riesgo sísmico.
- Prueba de cementación del pozo y registros que indiquen la calidad de la cementación.
- Sistema de inyección del pozo: capacidad de inyección, carga potenciométrica, presiones de inyección, frecuencia del proceso.
- Programa de emergencia para ser aplicado al proceso, que incluya medidas de saneamiento.
- Presión de fractura de barreras impermeables.

Los criterios comentados pueden compararse con los encontrados en el ámbito internacional [2], para la preparación de un documento de trabajo que sirva para desarrollar la norma interna de PDVSA y como propuesta para una regulación actualizada del proceso de inyección en la República Bolivariana de Venezuela. Sin embargo, para dar un sustento legal avanzado sobre el cual se pueda

construir de modo íntegro dicha propuesta, se ha realizado una revisión y selección de las leyes que han regulado o regulan la gestión ambiental y de aquellas que, directa o indirectamente, podrían configurar el contenido de la norma técnica, aunque formalmente regulen otros temas de la Nación. Esta revisión se argumenta con el desempeño de algunas empresas en países de legislación difusa, pasando por la comparación con legislaciones avanzadas, tomando en cuenta la sucesión natural de creación de tecnología y posterior creación de su normativa, asumiendo los compromisos internacionales, especialmente en el ámbito del Caribe. La propuesta de norma interna, específicamente su eventual versión como resolución interministerial, podría servir de guía a países de América del Sur con actividades en hidrocarburos, con el propósito de contribuir al desarrollo armónico del continente, siguiendo la iniciativa de lineamientos universales en los convenios y tratados.

Como antecedente más remoto, se ha encontrado la Ley de Vigilancia para Impedir la Contaminación de las Aguas con Petróleo (1937), la cual regulaba a las personas o compañías explotadoras de concesiones de hidrocarburos, destacando que el Estado no estaba a cargo de las operaciones para explotar el crudo venezolano; en sus artículos 1 y 9, se hace expresa una primitiva y explícita regla de *«cero descarga»* que incluye no sólo las costas marítimas sino también las aguas lacustres y fluviales [56]. Aunque de avanzada para la fecha de su promulgación, es comprensible que esta norma no haya podido cumplirse cabalmente, puesto que el acatamiento de sus exigencias no encontraba soporte en las tecnologías y sistemas administrativos de control disponibles para la época.

Tomando en cuenta esta situación y siguiendo el ordenamiento jurídico que conduce al derecho internacional, la propuesta de normativa *ad hoc* para PDVSA se apoya en los siguientes principios ambientales: en primer lugar, aquellos relacionados directamente con el ambiente como el «Principio de Sustentabilidad» de las declaraciones de Estocolmo [12] y Río [13], el cual señala el respeto por las necesidades de desarrollo y las necesidades ambientales de las generaciones presentes y futuras – esto se refleja en el artículo 127 de la CRBV y en el Plan de Desarrollo Económico y Social de la Nación 2007-2013 [57]; el «Principio de Compatibilidad», referido al ambiente y al desarrollo, indica que el desarrollo no debe rebasar la capacidad de renovación de la naturaleza y se encuentra en las declaraciones de Estocolmo [12] y Río [13], reflejado en la Ley Orgánica del Ambiente [58]; el «Principio del Derecho a Usufructuar la Naturaleza para Alcanzar el Desarrollo», también incluido en la Declaración de Río [13] y la Ley Orgánica del Ambiente [58]; el «Principio de Daño Permisible Tolerable», indica que es posible acceder al desarrollo o evolucionar, siempre que sea a cuenta del menor daño posible; así para prever los daños, la CRBV establece en el artículo 129 la obligación de realizar estudios de impacto ambiental y sociocultural sobre toda actividad humana, capaz de generar daños al ambiente; también establece que en cualquier contrato de aprovechamiento de recursos naturales o permiso que celebre u otorgue la República, se considera tácitamente la obligación de conservar el equilibrio ecológico, la transferencia tecnológica y la restauración de las alteraciones, obligación que repite en la Ley Orgánica de Pueblos y Comunidades Indígenas [59]; el «Principio de Explotar los Recursos Naturales Racionalmente» para garantizar la integridad del recurso y su rendimiento sostenido, para legarlos a las generaciones futuras, lo cual se evidencia en las declaraciones de Estocolmo [12] y Río [13] y en el Plan Social y Económico de la Nación 2007-2013 [57].

En segundo lugar, se presentan los principios de previsión: el «Principio de Precaución» de las declaraciones de Johannesburgo [60] y Río [13], construido sobre el principio *«in dubio pro natura»*, indica que en caso de dudas, se actuará en favor del Ambiente o la biósfera, el cual se presenta en el numeral 3 del artículo 4 de la Ley Orgánica del Ambiente: «la falta de certeza científica no podrá servir de fundamento para postergar la adopción de medidas preventivas y correctivas que fueren necesarias para impedir el daño a la salud y al ambiente» [58], que se repite en el artículo 4 de la Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos [61], en el artículo 105 de la Ley de Diversidad Biológica [62] y en el artículo 29 de la Ley de Pesca y Acuicultura [63]. Dicho principio de precaución impondría a las operadoras, con fundamento en el desarrollo sustentable, el compromiso de propiciar un análisis matricial responsable de las tecnologías de manejo ambiental al dar la ponderación justa a las consideraciones de salud y ambiente por encima de las consideraciones económicas. Por su parte, el «Principio de Prevención» se refiere a que una vez registrado el daño y sus efectos, se debe prever su ocurrencia futura, especialmente, si es irreversible.

La tercera clasificación viene signada por la responsabilidad e incluye los principios de «quien contamina, paga» en la Declaración de Río [13], pues los costos sociales derivados de la producción industrial deben incluirse en la planificación de los proyectos, teniendo en cuenta el interés público; «quien infrinja será sancionado», principio que se impone a falta de prevención, lo que se evidencia en el Código Penal [64], en la Ley Penal del Ambiente [65] y en la Ley Orgánica de Prevención, Condiciones y Medio Ambiente de Trabajo [66]; «abolición de derechos adquiridos», recogido en el artículo 112 de la CRBV que incluye el desarrollo humano, la seguridad, la sanidad, la protección del ambiente u otras de interés social, entre las limitaciones del derecho a dedicarse libremente a cualquier actividad económica.

La mala ejecución de las tecnologías puede conducir a la generación de pasivos ambientales con daños irreversibles

de suelos y cuerpos de agua, contrariando abiertamente dictámenes como los del artículo 83º de la Ley Forestal de Suelos y Aguas [67]: «el aprovechamiento de toda clase de suelos deberá ser practicado en forma tal que se mantenga su integridad física y su capacidad productora con arreglo a las normas técnicas...» y del artículo 4° de la Ley de Aguas [68] «…garantizar la conservación, con énfasis en la protección, aprovechamiento sustentable y recuperación de las aguas tanto superficiales como subterráneas, a fin de satisfacer las necesidades humanas, ecológicas y la demanda generada por los procesos productivos del país». Algunos pasivos ambientales han ocurrido en terrenos donde se mezclan suelos limpios con desechos de perforación o material de suelos contaminados por derrames de hidrocarburos, siendo que el artículo 39 de la Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos dice: «cuando un desecho peligroso se mezcla con otros desechos o materiales no peligrosos, la mezcla resultante preserva su condición de desecho peligroso...» [61].

Un punto de atención para la creación de la norma es la inclusión de los ripios (triturados) dentro del concepto de desecho fluido que, como se ha dicho, en referencia a la APA – EE.UU., se maneja bajo una noción netamente mecánica sin incluir la caracterización química: «cualquier material o sustancia que fluya o se mueva, bien sea semisólido, líquido de baja o alta viscosidad, gas o cualquier otro estado» [3, 7]. En el artículo 2 de la Ley de Aguas [68], se encuentra esta definición de descarga másica: «volumen de efluentes líquidos contaminantes que se incorporan a un cuerpo de agua. Tales volúmenes pueden ser referidos según la fuente contaminante y el tipo de contaminante del cual se trate»; y esta definición de vertido líquido: «toda descarga de agua que se realice directa o indirectamente a los cuerpos de agua mediante... ...descarga directa sobre el suelo o inyección en el subsuelo... ...descarga al medio marino costero y descargas submarinas». Habría que validar si los ripios triturados en suspensiones pueden utilizarse para referir dichos conceptos, por el «tipo de contaminante» en la definición de «descarga másica»; por su parte, con relación al proceso de disposición final, las suspensiones podrían ser consideradas como un «vertido líquido».

En los aspectos de responsabilidad, el artículo 13 de la Ley de Aguas dice: «los generadores de efluentes líquidos deben adoptar las medidas necesarias para minimizar la cantidad y mejorar la calidad de sus descargas de conformidad con las disposiciones establecidas en esta Ley y demás normativas que se desarrollen» [68], lo cual exhorta a la autorregulación; de igual modo, como se describe en el artículo 13º de la Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos: «...desarrollar y utilizar tecnologías limpias o ambientalmente seguras...» [61].

A este compromiso primario se añade el carácter estatal de PDVSA, como industria nacional y de visión socialista; por tanto, se ha tomado en cuenta un grupo importante de leyes en las que se expresan las obligaciones del Estado, como la preservación del medio acuático contra riesgos y daños de contaminación; la protección, conservación, exploración y explotación de manera sustentable, de las fuentes de energía y recursos naturales en el Mar Caribe y los océanos; la cooperación con la comunidad internacional; de acuerdo con las estrategias institucionales, económicas y sociales del país, para garantizar un desarrollo sustentable. Las leyes y artículos que definen mejor este compromiso se enumeran a continuación:

- Ley Orgánica de Hidrocarburos [69]
  - Artículo 5, 19
- Ley Orgánica de los Espacios Acuáticos [70]
  - Artículos 2, 5, 7, 16, 46, 49, 50, 55, 61, 68 y 74
- Ley de Bosques y Gestión Forestal [71]
  - Artículo 55
- Ley de Pesca y Acuicultura [63]
  - Artículo 2
- Ley de Aguas [68]
  - Artículos 4, 5 y 83
- Ley Forestal de Suelos y Aguas [67]
  - Artículo 5
- Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos [61]
  - Artículos 14, 15 y 80

El desarrollo de la normativa venezolana para un programa de control de la inyección subterránea de desechos debe involucrar una revisión detallada, adecuada a la realidad nacional, de las sustancias cuya inyección será autorizada o prohibida, recordando el principio ontológico de clausura, utilizando los inventarios establecidos en otros países sólo como referencia, pues, de ese modo, podrían incluirse o excluirse sustancias no asociadas a las particularidades geoquímicas del sustrato geológico venezolano. Esto puede observarse en el Decreto 2635, cuya caracterización se basa en los parámetros de regulación del estado de Louisiana (EE.UU.), los cuales, geoquímicamente, no tienen relación con la realidad venezolana, de modo que se exige el rastreo de sustancias atípicas, se obvia el muestreo de sustancias comunes y se utilizan límites aceptables empleados en dicha norma extranjera.

Mientras las normas estadounidenses profundizan en complejidad debido a la diferenciación por estados, en la República Bolivariana de Venezuela, aunque el ordenamiento

jurídico confiere a los estados el poder de legislar [72, 73], las regulaciones como la propuesta en esta revisión se originan en el organismo central, recogiendo las necesidades de los estados. Ahora bien, según las leyes in comento [72, 73], se puede concluir que tanto los municipios como los estados tienen la potestad de elaborar sus propias leyes, atendiendo, por supuesto, sus circunstancias regionales; de allí surgen muchos planteamientos normativos: el estado Zulia con yacimientos bajo procesos de recuperación mejorada, comunidades indígenas (Añú, Barí, Wayuu, Yukpa, etc.), una combinación lago-tierra; el estado Anzoátegui con yacimientos de gas, areniscas poco consolidadas, la refinería, el complejo criogénico, sus pueblos Kariña y Kumanagoto; la cuenca Barinas-Apure con altos cortes de aguas de producción y los pueblos Wahibo, Yaruro y Kuiba; el Delta Amacuro, con una sensibilidad ecológica crítica y un pueblo sensible como los Warao; los estados Sucre y Falcón con desarrollos costa afuera, en los cuales se tocan espacios marítimos internacionales; los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, vinculados por la FPO, etc. Los estados necesitan participar y proponer sus propios criterios en una reglamentación que incluya sus propias necesidades ambientales, sociales, económicas y operacionales. Inicialmente, la representación de los estados vendría dada por las organizaciones de PDVSA en las áreas operativas y las direcciones estadales de los ministerios involucrados. La creación de un grupo plural y multidisciplinario es una vía expedita para la preparación del documento germinal que sirva de base para una resolución ministerial efectiva en el ámbito nacional.

Adicionalmente, se reconoce que aunque existe un vacío en aspectos técnicos específicos (dada la sucesión tecnología-normativa), la legislación venezolana, no obstante, tiene mucha fortaleza en aspectos de índole social inherentes a la participación ciudadana y el reconocimiento de los pueblos y las comunidades indígenas. Por tanto, PDVSA, sus negocios y filiales, tienen un soporte legal extraordinario en estos ámbitos para la definición y orientación de la normativa interna para inyección.

Como el Apartado 145 del Título 40 de la legislación estadounidense, dentro del cual se confiere y garantiza la participación de las tribus indígenas en el programa de control de la inyección subterránea, en la República Bolivariana de Venezuela se cuenta con la Ley Orgánica de Pueblos y Comunidades Indígenas [59] y la Ley de Demarcación y Garantía del Hábitat y Tierras de los Pueblos Indígenas [74]. La primera presenta en el Capítulo II una sección completa de «consulta previa e informada» (artículos 11 al 19) en la que se describe en detalle el proceso para someter a la aprobación de las comunidades que puedan ser afectadas por actividades como la inyección. Este proceso se invoca en el artículo 54, que sujeta a consulta el aprovechamiento de los recursos en tierras indígenas, con la exigencia de elaborar, con sus representantes, un estudio de impacto ambiental y sociocultural en el artículo 55, según se describe en el Decreto 1257 [75]. Además, se refuerza la responsabilidad del generador con el saneamiento y la restauración de los pasivos ambientales que generen sus actividades. Finalmente, incluye artículos que por su valor, en materia ambiental, se citan a continuación [59]:

- **Artículo 48:** «los pueblos y comunidades indígenas tienen derecho a vivir en un ambiente sano, seguro y ecológicamente equilibrado y coadyuvarán en la protección del ambiente y de los recursos naturales... ...En ningún caso se permitirán actividades que desnaturalicen o produzcan daños irreversibles a estas áreas especialmente protegidas».

- **Artículo 49:** «el hábitat y tierras indígenas no podrán ser utilizados para la disposición de desechos o para el almacenamiento o destrucción de sustancias tóxicas y peligrosas provenientes de procesos industriales y no industriales, así como de ninguna otra índole»

- **Artículo 50:** «El Estado, en coordinación con los pueblos y comunidades indígenas y sus organizaciones, garantizará y velará por la conservación e integridad del hábitat y tierras indígenas, la riqueza de la biodiversidad, el manejo adecuado de los recursos genéticos, la preservación de las cuencas y la armonía del paisaje, para lo cual adoptará las medidas necesarias de protección y manejo sostenible de las mismas, tomando en cuenta los criterios y conocimientos tradicionales de manejo ambiental de los pueblos y comunidades indígenas»

- **Artículo 124:** «Los planes de desarrollo económico de carácter nacional, estadal o municipal, que afecten de cualquier forma el hábitat y tierras de los pueblos o comunidades indígenas, deben ser elaborados y desarrollados con la participación directa y efectiva de los pueblos y comunidades indígenas y sus organizaciones».

La Ley de Demarcación y Garantía del Hábitat y Tierras de los Pueblos Indígenas, en sus artículos 11 y 13, cubre las situaciones de actividades petroleras en territorios indígenas y la garantía de sus derechos por parte del Estado [74]. Por otra parte, la Ley Orgánica del Poder Público Municipal, en su artículo 51, refuerza estas condiciones en el ámbito local [72]. Esta legislación es referenciada en el artículo 66 de la Ley de Aguas [68], sobre asignaciones, concesiones y licencias y comunidades indígenas. Ahora, generalizando las consideraciones de participación ciudadana, a continuación se refieren de la CRBV y las leyes, los artículos que podrían alimentar el contexto socioambiental de la norma:

- CRBV [43]
  - Artículo 62

- Ley Orgánica del Ambiente [58]
  - Artículo 4

- Ley Orgánica del Poder Público Municipal [72]
  - Artículos 7, 15, 253 y 265

- Ley Orgánica de Espacios Acuáticos [70]
  - Artículo 124

- Ley de Bosques y Gestión Forestal [71]
  - Artículo 20

- Ley de Aguas [68]
  - Artículos 9, 20, 39 y 65

- Ley de Pesca y Acuicultura [63]
  - Artículo 27

- Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos [61]
  - Artículos 15 y 16

Todo lo anterior tiene su fundamento en el Principio de Participación Ciudadana y de Acceso a la Información contemplados en la Declaración de Río [13], la Declaración de Estocolmo [12], el Convenio de Acceso a la Información, el de Participación del Público en la Toma de Decisiones, el de Acceso a la Justicia en Materia Ambiental, que también aluden a la necesidad de contar con la participación de la mujer y los pueblos indígenas para lograr el desarrollo sustentable.

En la revisión de las normas extranjeras se han encontrado diferentes niveles de participación ciudadana de los que la legislación venezolana no es distante. El artículo 15 de la Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos expresa la garantía por parte del Estado para el acceso a la información sobre riesgos para la salud y el ambiente, debidos a operaciones como la petrolera, a los ciudadanos y las ciudadanas [61]. Por su parte, el artículo 65 de la Ley de Aguas señala que toda persona que presente una causa justificada podrá oponerse al otorgamiento de concesiones, asignaciones o licencias de aprovechamiento de aguas y licencias de vertido, particularmente por afectación al Ambiente y generación de impactos ambientales y socioculturales irreversibles [68]. Esta situación es poco frecuente en Venezuela, quizá corroborando lo dicho acerca de los países en vías de desarrollo, donde no existen ambientalistas numerosos o bien organizados que pudieran expresar su punto de vista respecto a las prácticas de manejo ambiental en la industria petrolera.

Tras esta revisión inicial, se puede visualizar que el desarrollo de una normativa de autorregulación, por parte de PDVSA, debe lograrse bajo el amparo de un marco legal suficientemente orientador. Este paso debe ser acompañado por un plan de formación de un equipo propio de especialistas que reciba la transferencia tecnológica y ejecute su implantación y difusión en las áreas operacionales de PDVSA y sus negocios y filiales, donde la tecnología sea ambiental, técnica y económicamente factible. En este proceso, es necesaria la participación activa de los ministerios, para su aporte a la norma, su formación como ente regulador y su apoyo en la gestión para convertir la norma interna en una resolución de control para la inyección subterránea de desechos en la República Bolivariana de Venezuela.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La inyección subterránea de desechos de Exploración y Producción se ha establecido como un método factible y económico para disposición final, limpia y efectiva, que además garantiza la reducción de la superficie impactada por la actividad petrolera (en tierra) y evita la descarga de desechos (tanto tóxicos como no tóxicos) al mar.

La elección de la tecnología a aplicar en cada campo de Exploración y Producción debe estar basada en un análisis matricial que permita tomar en cuenta todas las opciones disponibles. Las razones críticas para no aplicar esta tecnología son de carácter geológico (influencia operacional/seguridad ambiental) u operacional, por ello el estudio de factibilidad por campo es fundamental y puede ir de la mano con las actividades de exploración, ya que la información requerida puede ser levantada al mismo tiempo que aquella utilizada para caracterización de yacimientos y cuantificación de reservas. Hacer esto permitiría a las empresas operadoras un ahorro en costos aguas abajo.

La legislación venezolana, inherente al establecimiento de criterios normativos y responsabilidades en la aplicación de la práctica de inyección subterránea de desechos, requiere de manera apremiante una actualización. Además de la modificación concerniente a los decretos que controlan la descarga de desechos peligrosos o tóxicos, sólidos y líquidos [51, 52], es necesaria la creación de una normativa específica y detallada que garantice la prevención y el control por parte de los ministerios, como agencias reguladoras, así como un mejor desempeño ambiental, técnico y económico para las compañías operadoras, en especial PDVSA, como empresa del Estado, que debe ser garante y modelo en cuanto a políticas de desarrollo sustentable, soberanía tecnológica y uso de las mejores prácticas. La experiencia internacional ha demostrado que la autorregulación, especialmente en empresas privadas, no tiene la solidez necesaria para garantizar el cumplimiento de los principios ambientales

internacionales fundamentales. El desempeño de las empresas operadoras en países con legislación débil ha demostrado la dualidad de sus principios de prevención de daños al ambiente.

Se recomienda la convocatoria a un foro internacional de los países con los cuales la República Bolivariana de Venezuela comparte el ejercicio de actividades de Exploración y Producción de hidrocarburos con el fin de promover el uso de la tecnología de inyección subterránea de desechos, en pro de la soberanía tecnológica y la protección ambiental en América del Sur.

REFERENCIAS

[1.] Veil, J.A.; Dusseault, M.B. *Evaluation of slurry injection technology for management of drilling wastes.* Argonne National Laboratory. U.S. Department of Energy. Office of Fossil Energy. National Petroleum Technology Office. 2003.

[2.] Guo, Q.; Abou-Sayed, A. *Worldwide drill cuttings injection permitting requirements guidelines.* Society of Petroleum Engineers. SPE 80587 Advantek International Corp. Texas. 2003.

[3.] Puder, M.; Bryson, B.; Veil, J. *Compendium of regulatory requirements governing underground injection of drilling wastes.* U.S. Department of Energy. Argonne National Laboratory (2003)
@ www.ead.anl.gov/pub/doc/reg-compendium.pdf

[4.] Bruno, M.; Bilak, R.; Danyluk, P. *Field experiences with oilfield waste disposal through slurry fracture injection.* Society of Petroleum Engineers. Terralog Technologies Inc. SPE – 38254, 1997

[5.] Underground Injection Control Program Regulations. United States Environmental Protection Agency (EPA) Office of Water 4606. EPA 816-R-02-025 Last updated February 28th, 2006.
@ www.epa.gov/safewater/uic/uicregs.html
@ www.epa.gov/OGWDW/uic/pdfs/uic_techovrview.pdf

[6.] Wills, J. *A survey of offshore oilfield drilling wastes and disposal techniques to reduce the ecological impact of sea dumping.* Ekologicheskaya Vahkta Sakhalina (Sakhalin Environment Watch). 2000. Revisada en Septiembre 2007.
@ www.offshore-environment.com/index.html
@ www.offshore-environment.com/reinjection3.html

[7.] National Archives & Records Administration. *Code of Federal Regulations.* Title 40 CFR Protection of Environment. Chapter I Environment Protection Agency. Parts 144-148. State Underground Injection Control Program Requirements. National Archives and Records Administration. U.S. Government Printing Office.
Last updated February 19th, 2007.
@ http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text

[8.] OSPAR Commision. Protecting and conserving the North-East Altlantic and its Resources. 1996. Oslo-Paris. Revisado en Agosto, 2008.
@ www.ospar.org

[9.] Schuh, P.; Secoy, B.; Sorrie, E. *Case history: cuttings re-injection on the Murdoch development project in the southern sector of the North Sea.* Society of Petroleum Engineers. SPE 26680. Conoco UK Ltd. Thule Rigtech. 1993

[10.] Wood, G.; Hulbert, G.; Cocking D. *Drill cuttings disposal into a producing sandstone formation.* Society of Petroleum Engineers. BP Exploration. AEA Technology. SPE – 30432, 1995

[11.] Moschovidis, Z.; Gradner, D.; Veatch R. *Disposal of oily cuttings by downhole periodic fracturing injections in Valhall, North Sea: a case history & modeling concept.* Society of Petroleum Engineers. SPE 25757. 1993

[12.] Declaración de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano, Estocolmo, 1972. Revisada en Agosto, 2008
@ www.pnuma.org/docamb/mh1972.php

[13.] Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, 1992. Revisada en Agosto, 2008
@ www.un.org/esa/sustdev/documents/agenda21/spanish/riodeclaration.htm

[14.] Borràs Pentinat, S. *Análisis jurídico del principio de responsabilidades comunes pero diferenciadas*. Departamento de derecho público. Universitat Rovira i Virgili, Terragona. Revista Seqüência, N° 49. 2004, p.p. 153-195. Revisada en Julio, 2008
@ www.buscalegis.ufsc.br/arquivos/analisis.pdf

[15.] Safe Drinking Water Act SDWA. U.S.C. 1974
@ www.epa.gov/region5/defs/html/sdwa.htm
@ www.access.gpo.gov/uscode/title42/chapter6a_subchapterxii_.html

[16.] Resource Conservation & Recovery Act RCRA. U.S.C. 1976
@ www.epa.gov/region5/defs/html/rcra.htm
@ www.access.gpo.gov/uscode/title42/chapter82_.html

[17.] U.S. Environmental Protection Agency. *Versión 1980 de la declaración de base y propósito del programa de control de la inyección subterránea de desechos*
@ www.epa.gov/OGWDW/uic/pdfs/statement_of_basis_

and_purpose_uic_1980.pdf

[18.] U.S. Environmental Protection Agency. *Underground injection control program*. U.S. 2006
@ www.epa.gov/OGWDW/uic/classes.html

[19.] Wascom, C.; Snellgrove, G. *Annular disposal of E&P wastes: a Louisiana perspective*. Ground Water Protection Council Annual Forum. California. 2002

[20.] U.S. Environmental Protection Agency. Exención de los Residuos de Exploración y Producción de Petróleo Crudo y Gas Natural de los Reglamentos Federales de Residuos Peligrosos. EPA530-K-01-004S, 2003
@ www.epa.gov/osw

[21.] *Guidelines for the planning of downhole injection programmes for oil based mud wastes and associated cuttings from offshore wells*. Report No. 2.56/187. E&P Forum, London. 1993.

[22.] Afer, V. *Poisoning the well: whistleblower disclosures of illegal hazardous waste disposal on Alaska's North Slope*. Alaska Forum for Environmental Responsibility. 1997.

[23.] Office National de l'Énergie. *Lignes directrices sur le traitement des déchets extracôtiers*. Terre-Neuve et Nouvelle Écosse des hydrocarbures extracôtiers. Août, 2002. ISBN 0-921569-41-6
@ www.cnlopb.nl.ca/publicat/guidelin/owtgl/fre/owt0208f.pdf

[24.] Gazette du Canada. *Loi sur les opérations pétrolières au Canada*. Règlement sur le forage et la production de pétrole et de gaz au Canada. Fondement législatif. Ministère des Ressources naturelles et Ministère des Affaires indiennes et du nord canadien. Abril, 2009.
@ www.gazette.gc.ca

[25.] Ministière de la Justice. *Loi sur les Pêches*. (R.S., 1985, c.F-14). Revisada en Septiembre, 2008
@ www.laws.justice.gc.ca/en/ShowFullDoc/cs/F-14///fr
& www.dfo-mpo.gc.ca/oceans-habitat/habitat/policies-politique/act-acte_e.asp

[26.] *Ministière de la Justice. Loi canadienne sur la protection de l'environnement* (1999). Revisada en Septiembre, 2008
@ www.lois.justice.gc.ca/fr/ShowFullDoc/cs/C-15.31///fr

[27.] International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 (MARPOL). Revisada en Agosto, 2008
@ www.imo.org/Conventions/contents.asp?doc_id=678&topic_id=258

[28.] Cumbre para la Tierra. *Programa 21 (Agenda 21)*. Revisada en Agosto, 2008
@ www.un.org/esa/sustdev/documents/agenda21/spanish/agenda21sptoc.htm

[29.] *Convenio de Diversidad Biológica*. Revisado en Agosto, 2008
@ www.conabio.gob.mx/institucion/cooperacion_internacional/doctos/cdb.html

[30.] Allsopp, M.; Santillo, D.; Johnston, P.; Stringer, R. *La Punta del Iceberg. Situación actual de los Compuestos Orgánicos Persistentes en Europa y el Ártico*. Greenpeace International. Octubre, 1999.
@ www.istas.ccoo.es/descargas/escorial/aporta/aporta07.pdf

[31.] *Offshore Chemical Notification Scheme* OCNS. Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science. Actualizada en Junio, 2008.
@ www.cefas.co.uk/offshore-chemical-notification-scheme-(ocns).aspx

[32.] *Det Norske Veritas*. 2000. Technical Report - *Drill Cuttings Joint Industry Project*. Phase I Summary Report. Revision 2: 20th January 2000. DNV doc. order No. 29003500. Oslo

[33.] Statens Forurensningstilsyn STF. *Requirements for ecotoxicological testing and environmental assessment of offshore chemicals and drilling fluids*. Oslo, 1998. Revisada en Noviembre 2007
@ www.sft.no

[34.] Statens Forurensningstilsyn STF. *Environmental monitoring of petroleum activities on the Norwegian Shelf;* Guidelines 99:01. Oslo, 1999. Revisada en Noviembre 2007
@ www.sft.no

[35.] Statens Forurensningstilsyn STF. *Pollution Control* Act. Oslo, 1981. Revisada en Noviembre 2007
@ www.sft.no

[36.] Smith, K. P.; *Waste minimization in the oil and gas exploration and production industry. Op. cit*. Canter, L.W.; *Clean technology polution prevention and waste minimization for the petroleum industry in Venezuela*. Intevep, 1992.

[37.] Arias, M. et al.; Estrategia ambiental de PDVSA Intevep. 2006

[38.] McMillen, S.; Smart, R.; Bernier, R. *Biotreating E&P Wastes: Lessons learned from 1992-2003*. Society of Petroleum Engineers. ChevronTexaco. SPE-86794, 2004.

[39.] Chaîneau, C. H.; Setier, J. C.; Morillon, A. *Is bioremediation a solution for the treatment of oily waste?*

Society of Petroleum Engineers. Totalfina Elf. SPE-78548, 2002.

[40.] McMillen, S.; Gray, N. *Biotreament of Exploration and Production Wastes.* Society of Petroleum Engineers. Second International Conference on HSE. Indonesia. SPE-27135, 1994.

[41.] Tezak, J.; Miller, J., Lawrence, A.; Keffer, R.; Weightman, R. *Bioremediation Evaluation of Surface Soils contaminated with Organic Compounds*. Society of Petroleum Engineers. SPE-029195, 1994.

[42.] Kelsen, H. *Reine Rechtslehre. Einleitung in die Rechtswissenschaftliche Problematik*. (1934). Vernego, R. Traducción al español de la segunda edición (1960). Teoría pura del derecho. UNAM, México, D. F., 1991

[43.] *Constitución de la República Bolivariana de Venezuela*. Asamblea Constituyente. Caracas. Aprobada por referendo nacional en Diciembre, 1999.

[44.] Gaceta Oficial N° 20.643. *Convención para la Protección de la Flora, la Fauna y de las Bellezas Escénicas Naturales de los Países de América*. Caracas. Noviembre, 1941

[45.] Gaceta Oficial N° 31.993. *Tratado de Cooperación Amazónica*, Caracas. Mayo,1980

[46.] Gaceta Oficial N° 33.498. *Convenio para la Protección y Desarrollo del Medio Marino en la Región del Gran Caribe.* Caracas. Julio, 1986

[47.] Gaceta Oficial N° 33.523. *Protocolo relativo a la Cooperación para Combatir los Derrames de Hidrocarburos en la Región del Gran Caribe.* Caracas. Julio, 1986

[48.] Gaceta Oficial N° 4.053. *Convención Relativa a los Humedales de Importancia Internacional como Hábitat de Aves Acuáticas* – Convención RAMSAR. Caracas. Septiembre, 1988

[49.] Gaceta Oficial Extraordinaria N° 4.780. *Convenio sobre la Diversidad Biológica.* Caracas. Septiembre, 1994

[50.] Gaceta Oficial N° 36.110. *Protocolo relativo a las Áreas de Flora y Fauna Silvestres Especialmente Protegidas, que preserva en la zona de aplicación del Convenio para la Protección y Desarrollo del Medio Marino en la Región del Gran Caribe.* Caracas. Diciembre, 1996

[51.] Gaceta Oficial Nº 35.445. DECRETO 883°. *Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.* Caracas. Octubre, 1995

[52.] Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.245. DECRETO 2.635°. *Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos.* Caracas. Julio, 1998

[53.] Brkic, V.; Omrcen, I.; Omrcen; B. *Disposal of Mercury Sulfide and Residual Ash by Deep Well Injection*. Society of Petroleum Engineers. 2003. SPE-80579

[54.] Puder, M.G.; Veil, J.A. *Options, Methods, and Costs for Offsite Commercial Disposal of Oil and Gas Exploration and Production Wastes*. Society of Petroleum Engineers. 2007. SPE-105178

[55.] Ovalle, A; Ronderos, J.; Benelkadi, S.; Gumarov, S.; Simmons, S. *Improved waste injection monitoring and modified operational procedures: The keys to prolong well storage capacity*. Society of Petroleum Engineers. 2009. SPE-120278

[56.] Gaceta Oficial N° 19.426. *Ley de vigilancia para impedir la contaminación de las aguas con petróleo.* Caracas. Noviembre, 1937

[57.] *Plan de Desarrollo Económico y Social de la Nación,* 2007-2013. Revisado en Marzo, 2008.
@ www.gobiernoenlinea.ve/noticias-view/shareFile/lineas_generales_de_la_nacion.pdf

[58.] Gaceta Oficial N° 5.833. *Ley Orgánica del Ambiente.* Caracas. Diciembre, 2006

[59.] Gaceta Oficial Nº 38.344. *Ley Orgánica de Pueblos y Comunidades Indígenas.* Caracas. Diciembre, 2005

[60.] *Declaración de Johannesburgo sobre el Desarrollo Sostenible.* Sudáfrica, 2002. Revisada en Abril, 2008.
@ www.un.org/esa/sustdev/documents/WSSD_POI_PD/Spanish/WSSDsp_PD.htm

[61.] Gaceta Oficial N° 5.554. *Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos.* Caracas. Noviembre, 2001

[62.] Gaceta Oficial Extraordinaria N° 4.780. *Ley de Diversidad Biológica.* Caracas. Septiembre, 1994

[63.] Gaceta Oficial Nº 5.877. *Ley de Pesca y Acuicultura*. Caracas. Marzo, 2008

[64.] Gaceta Oficial Extraordinaria Nº 5.494. *Código Penal.* Caracas. Octubre, 2000

[65.] Gaceta Oficial Extraordinaria N° 4.358. *Ley Penal del Ambiente.* Caracas. Enero, 1992

[66.] Gaceta Oficial N° 38.236. *LOPCYMAT.* Caracas. Julio,

2005

[67.] Gaceta Oficial N° 1.004. *Ley Forestal de Suelos y Aguas*. Caracas. Enero, 2006

[68.] Gaceta Oficial N° 38.595. *Ley de Aguas*. Caracas. Enero, 2007

[69.] Gaceta Oficial N° 37.323. *Ley Orgánica de Hidrocarburos*. Caracas. Noviembre, 2001

[70.] Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.890. Decreto N° 6.126 con rango, valor y fuerza de *Ley Orgánica de los Espacios Acuáticos*. Caracas. Julio, 2008

[71.] Gaceta Oficial Nº 38.946. *Ley de Bosques y Gestión Forestal*. Caracas. Junio, 2008

[72.] Gaceta Oficial N° 38.204. *Ley Orgánica del Poder Público Municipal*. Caracas. Junio, 2005

[73.] Gaceta Oficial N° 37.282. *Ley Orgánica de los Poderes Legislativos de los Estados*. Caracas. Septiembre, 2001

[74.] Gaceta Oficial N° 37.118. *Ley de Demarcación y Garantía del Hábitat y Tierras de los Pueblos Indígenas*. Caracas. Enero, 2001

[75.] Gaceta Oficial N° 35.946. *Normas sobre Evaluación Ambiental de Actividades Susceptibles de Degradar el Ambiente*. Abril, 1996

Carmen Rivas
PDVSA Intevep

Exmirna Castillo
PDVSA Intevep

RESUMEN

Se estudió la biotransformación de asfaltenos en condiciones de laboratorio utilizando medio mineral y fuentes alternas de carbono, tales como glucosa y extracto de levadura. Se obtuvo, que los microorganismos pueden crecer a expensas de la fracción de asfaltenos y transformar su estructura, con respecto a las fracciones originales no sometidas a la acción microbiana. Mediante una caracterización fenotípica y bioquímica, se identificó el género *Pseudomonas* como el grupo mayoritario. Se demostró la actividad bacteriana sobre la fracción pesada en términos de la generación de biomasa. Bajo las condiciones de experimentación con asfaltenos como única fuente de carbono (0,5 mg/ml) los cultivos alcanzaron una densidad de 10^6 UFC/ml. En presencia de glucosa como fuente de carbono adicional, la densidad llegó a 10^8 UFC/ml. Las modificaciones en la fracción de asfaltenos se determinaron por métodos cualitativos y técnicas analíticas cuantitativas mediante pirólisis acoplada a GC-MS. Se obtuvieron variaciones apreciables en algunas fracciones con respecto al control.

STUDIES ABOUT BIOTRANSFORMATION OF ASPHALTENES

ABSTRACT

Biotransformation of asphaltenes in laboratory conditions and mineral medium, glucose and yeast extract as secondary carbon sources was studied. Microorganisms could grow using asphaltenes fractions, transforming their structure in opposition to those fractions in which microbial action was not promoted. The genera Pseudomonas was identified as the main group through biochemical and phenotypic tests. Bacterial activity on heavy fractions expressed as biomass production was demonstrated. Under experimental conditions, with asphaltenes (0.5 mg/ml) as the sole carbon source, a density of 10^6 UFC/ml was reached. In those cultures with glucose as an additional carbon source, a density of 10^8 UFC/ml was obtained. Modifications in asphaltenes fractions were determined by both qualitative and analytical quantitative techniques by using GC-MS. Appreciable variations were obtained in some fractions in relation to control.

INTRODUCCIÓN

En el petróleo se pueden encontrar una gran cantidad de micelas o agregados moleculares de diferente composición y peso molecular formados por la fracción de asfaltenos [1]. Los asfaltenos son considerados una fracción del crudo en la cual se agrupan compuestos heterocíclicos de alto peso molecular. En cuanto a su estructura, se les define como un sistema multiaromático compuesto por carbono e hidrógeno con cadenas alifáticas y sustituciones alquílicas con azufre, nitrógeno y oxígeno covalentemente unidos conformando estructuras heterocíclicas. En cuanto a su solubilidad, se les define como la fracción más polar del petróleo, soluble en benceno y tolueno e insoluble en alcanos livianos (C5+) [2,3].

Los asfaltenos de un mismo tipo poseen características similares en cuanto a su composición, estructura y propiedades fisicoquímicas. Por consiguiente, debido a la interacción de los coloides para formar agregados y a su capacidad para disgregarse, siempre presentarán el mismo punto de floculación. El punto de floculación se logra determinando la cantidad de alcano liviano necesaria para provocar la floculación en una mezcla asfalteno-xileno-alcano liviano [4-6].

El punto de floculación depende de la temperatura, la presión, la estabilidad de la micela y la naturaleza de los asfaltenos. Cuanto más apolar es el medio, por ejemplo, con mayor contenido de alifáticos, la resistencia a sustraerse del medio apolar es más fuerte y el grado de asociación aumenta. Esto

provoca la formación de floculados y la precipitación [5,6]. Las moléculas de asfaltenos sometidas a tratamientos biológicos, deben sufrir alguna transformación que se podría traducir en cambios de su estructura, y por ende, en una variación de su punto de floculación.

Muchos problemas presentados en el procesamiento del petróleo se relacionan con la floculación de asfaltenos, los cuales pueden causar taponamientos y variación en la viscosidad del crudo [7].

Dadas las altas reservas de crudos pesados, resulta de gran interés la posibilidad de desarrollar diferentes opciones para su mejoramiento. De allí la importancia de encontrar microorganismos capaces de utilizar asfaltenos como sustrato bajo condiciones de cometabolismo.

En este trabajo fue evaluada la capacidad de consorcios de bacterias mesófilas obtenidas de muestras de agua de áreas de producción de PDVSA y cepas bacterianas presentes en muestras de asfalto natural, para transformar fracciones pesadas del crudo tales como los asfaltenos, a fin de mejorar las condiciones en cuanto a su estado de dispersión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Microorganismos y medios de cultivo

Se utilizaron microorganismos obtenidos de muestras de agua provenientes de áreas operativas de PDVSA y muestras de una laguna de asfalto natural. Se realizaron cultivos de enriquecimiento en medio mineral con crudo pesado al 10% P/V y se inoculó con una muestra de agua de producción o suelo con asfalto natural, en una proporción 1:10 muestra: medio de cultivo. Del cultivo enriquecido se tomaron alícuotas de 1 ml para inocular fiolas y respirómetros con 100 ml de medio de cultivo con la siguiente composición (g/l): NaH_2PO_4, 4; K_2HPO_4, 4; $(NH_4)_2SO_4$, 2; $MgSO_4$, 0,2; $CaCl_2$ x $2H_2O$, 0,001; $FeSO_4$ x $7H_2O$, 0,001.

El crecimiento bacteriano se determinó por enumeración de las colonias por la técnica de placa vertida en agar nutritivo, de acuerdo a las normas ISO 4833, 6222 y 8199.

Para la evaluación del efecto bacteriano sobre la fracción de asfaltenos, se variaron las fuentes de carbono. Se utilizó, glucosa, extracto de levadura y la fracción de asfaltenos por separado y en combinación a las concentraciones de: extracto de levadura, 0,25 g/l; glucosa, 0,2%; asfaltenos, 0,05% P/V. Se realizó un seguimiento semanal de crecimiento bacteriano (UFC/ml) por un mes.

Al finalizar, se extrajo la fracción de asfaltenos mediante filtración con n-heptano para determinar su punto de floculación y compararlo con el patrón que no se sometió a tratamiento microbiano y con el control que fue sometido a las mismas condiciones de incubación, pero sin inóculo. En los respirómetros se siguió la generación de CO_2 como indicativo de actividad metabólica. En condiciones similares se evaluó la capacidad de los cultivos para utilizar crudo pesado al 10% P/V como sustrato.

Las bacterias aisladas y seleccionadas por su capacidad para degradar asfaltenos, se identificaron mediante pruebas bioquímicas [8]. Los asfaltenos se analizaron a través de (pirólisis acoplada a) GC/MS (Fig. 1).

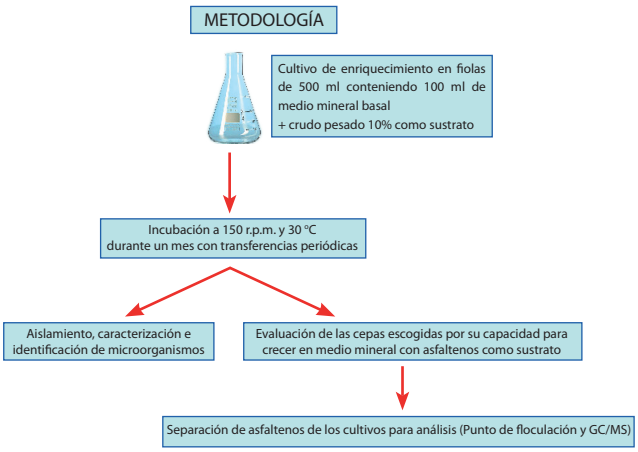


Fig. 1. Metodología de la evaluación de capacidad de los cultivos bacterianos por su capacidad para utilizar la fracción de asfaltenos del crudo

Separación de la fracción de asfaltenos del crudo

Se utilizó un método empleado por Gafanhao y col. 2008, el cual consiste en precipitar los asfaltenos añadiendo heptano al crudo en relación 1:20. La mezcla se dejó bajo refrigeración (5° C) durante 12 horas y se separó la fracción de asfaltenos por filtración a través de papel de filtro Whatman # 1. Se lavó con dos volúmenes de heptano en frío y se secó en la estufa, a 100 ° C.

Determinación del punto de floculación de asfaltenos

Se utilizó la prueba de estabilidad o método de la mancha sobre papel de filtro [4-6]. Se observan las manchas hechas por una gota de la mezcla colocada sobre un papel de filtro. Si los asfaltenos están bien dispersos, la mancha es uniforme en todo su diámetro. En cambio, si han floculado, los agregados se difunden menos rápido sobre el papel y se forma una mancha de color más intenso en el centro. El error de este método es inferior al 1%. Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente (20º C).

De las experiencias en fiolas, se extrajeron los asfaltenos por filtración del cultivo completo a través de papel de filtro Whatman # 1. La fracción de asfaltenos, que queda en el papel de filtro se lavó con n-heptano y se secó en la estufa hasta la evaporación total del solvente. En un vial de 5 ml se colocaron 0,05 g de asfaltenos y se agregó xileno hasta un 90% con relación al peso total de la mezcla asfalteno-xileno. Se agitó hasta su disolución y se colocó una gota sobre un papel de filtro para observar la formación y las características de la mancha. A la mezcla asfalteno-xileno se le añadió heptano en cantidades crecientes determinando el peso de la mezcla asfalteno-xileno-heptano cada vez que se añadió el heptano. Se agitó bien y nuevamente se dispuso una gota sobre el papel de filtro. Se estudiaron las características de la dispersión en el papel hasta observar la floculación de los asfaltenos. El resultado se expresó como el porcentaje de heptano (añadido con relación a la mezcla total asfalteno-xileno-heptano) con el cual se precipitaron los asfaltenos. El porcentaje obtenido indica, con relación al control, que existen diferencias atribuidas a la acción de los microorganismos sobre los asfaltenos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los microorganismos utilizados presentaron capacidad para crecer en presencia de crudo pesado y de la fracción de asfaltenos separada del crudo como única fuente de carbono y energía. Cuando se coloca una fuente de carbono alterna como la glucosa, el crecimiento bacteriano se incrementó (Fig. 2-5). Es posible que se trate de un mecanismo cometabólico. Sin embargo, al determinar el punto de floculación de los asfaltenos, se observa que en aquellas condiciones en las cuales se colocó glucosa, a pesar de observarse mayor crecimiento, los asfaltenos presentan un punto de floculación similar al que presentan los asfaltenos provenientes del control abiótico, lo que nos indica que no sufrieron modificaciones en su estructura como consecuencia de la actividad bacteriana que impliquen variaciones en su capacidad para flocular. La muestra de asfaltenos que proviene del cultivo sin glucosa necesitó mayor cantidad de heptano para precipitar en las condiciones de ensayo, es decir, su resistencia para precipitar es mayor y por lo tanto es más estable en su estado de dispersión (Fig. 6).

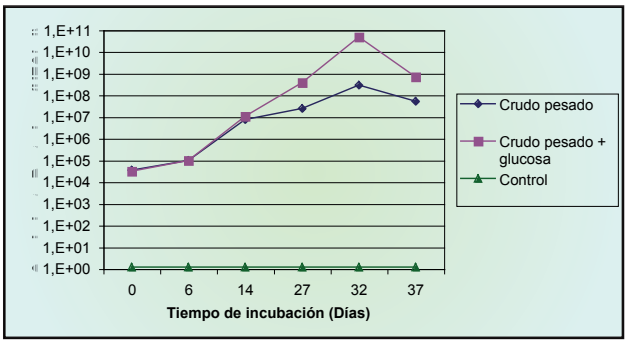


Fig. 2. Crecimiento del consorcio bacteriano con crudo pesado como sustrato en medio mineral

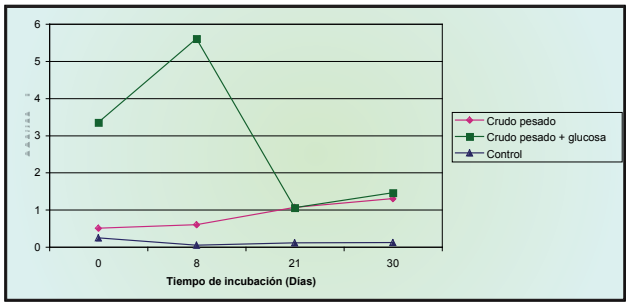


Fig. 3. Producción de CO_2 del consorcio bacteriano en medio mineral con crudo pesado como fuente de carbono

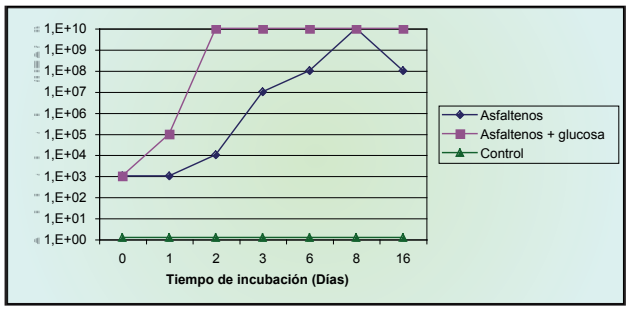


Fig. 4. Crecimiento del consorcio bacteriano con la fracción de asfaltenos como sustrato en medio mineral

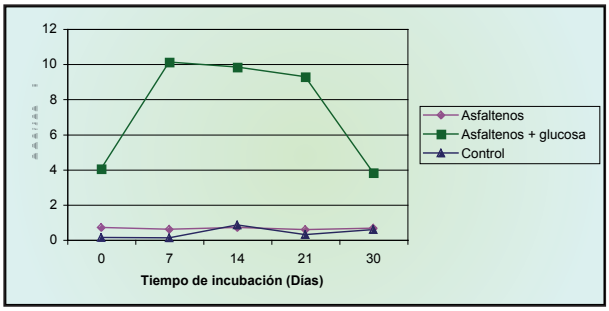
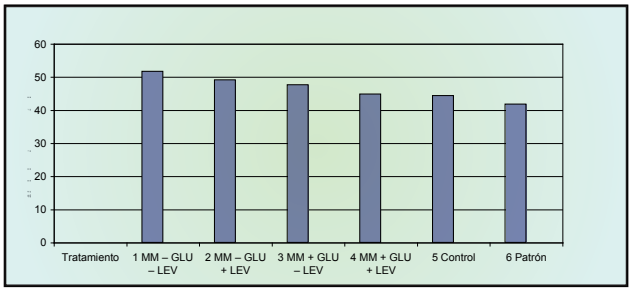


Fig. 5. Producción de CO_2 del consorcio bacteriano en medio mineral con asfalteno como fuente de carbono



MM: Medio Mineral; GLU: Glucosa; LEV: Extrato de levadura; Control: Medio con asfaltenos sin inocular; Patrón: Crudo sin ser sometido a las condiciones de la prueba

Fig. 6. Determinación del punto de floculación de asfaltenos

Es posible que los microorganismos hayan consumido las cadenas alifáticas, lo cual se podría comprobar en estudios posteriores. Asimismo, es necesario comprobar si esta fracción contenida en el crudo pesado es transformada por acción de los microorganismos en iguales condiciones.

Las cepas seleccionadas para evaluar su capacidad degradadora se identificaron como: G1, *Pseudomonas glathei* y G2, *Pseudomonas vesicularis*. Ambas cepas presentaron la capacidad de crecer usando asfaltenos como única fuente de carbono. El crecimiento fue mayor cuando se utilizó glucosa al 0,2% (Fig. 7). En esta ocasión, los asfaltenos provenientes de los cultivos se analizaron por pirólisis acoplada a GC/MS (Fig. 8).

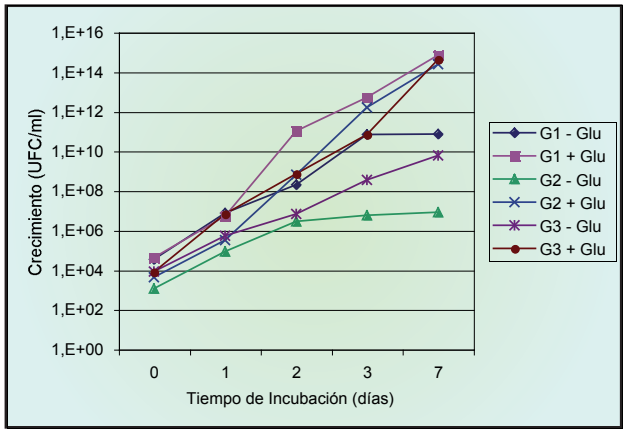


Fig. 7. Crecimiento de las cepas seleccionadas por su capacidad para crecer en medio mineral con asfaltenos. Evaluación en presencia y ausencia de glucosa como fuente alterna de energía

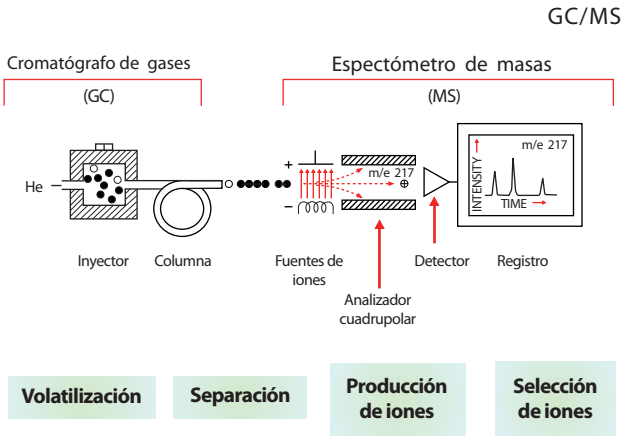


Fig. 8. Metodología analítica para la evaluación de los asfaltenos de las pruebas de degradación

Se observaron cambios en los productos de pirólisis de los asfaltenos provenientes de cada condición en relación con sus respectivos controles no expuestos a la actividad microbiana (Fig. 9-11). Los resultados indican que los distintos tratamientos no alteran la distribución de hidrocarburos presentes en los pirolizados asfalténicos. No obstante, se detectan variaciones importantes en el contenido de saturados, diaromáticos y triaromáticos de las muestras sometidas al tratamiento microbiano con respecto a los hidrocarburos provenientes del asfalteno original. Este resultado confirma que los microorganismos degradan en primer término, las cadenas alifáticas, lo cual es favorable para mantener los asfaltenos en su estado de dispersión.

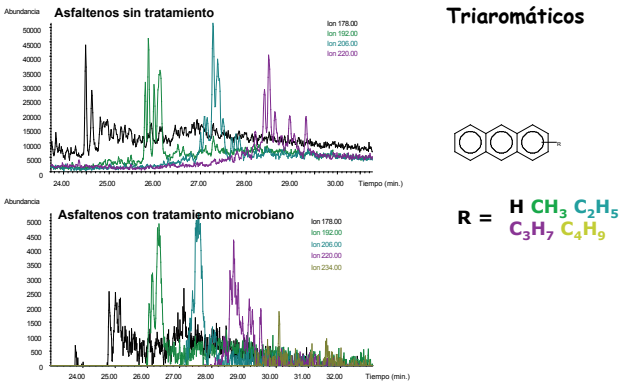


Fig. 9. Determinación de fracciones poliaromáticas (compuestos triaromáticos) de la fracción de asfaltenos por GC/MS

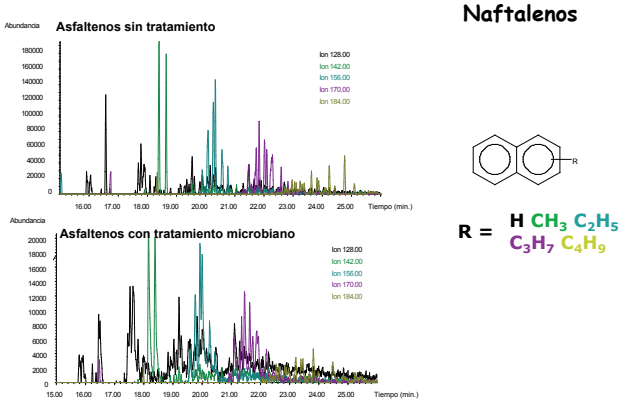


Fig. 10. Determinación de fracciones poliaromáticas (naftalenos) de la fracción de asfaltenos por GC/MS

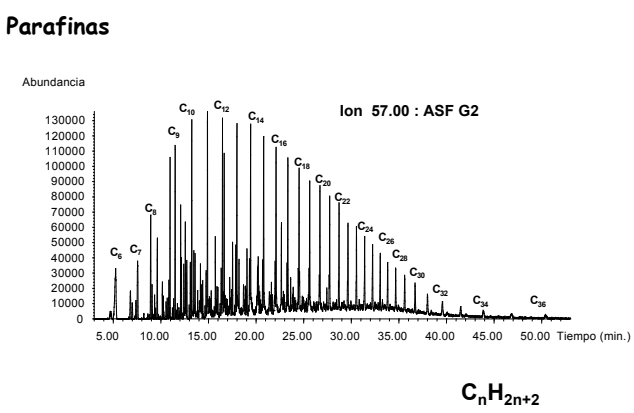


Fig. 11. Determinación por GC/MS de parafinas de la fracción de asfaltenos en la muestra sometida a la acción bacteriana

La abundancia de parafinas es mayor en el asfalteno no sometido a la acción bacteriana. Es posible que las bacterias hidrolicen los enlaces entre carbonos de la cadena alifática, liberando pequeños fragmentos a la matriz del crudo, que podría aportarle mayor fluidez antes de ser metabolizados vía beta- oxidación.

CONCLUSIONES

1. Los microorganismos utilizados son capaces de crecer en presencia de asfaltenos y transformar su estructura cuando no disponen en el medio de otra fuente de carbono fácilmente metabolizable.

2. Cuando se utiliza una fuente de carbono alterna se incrementa la actividad metabólica, sin embargo, la capacidad de los microorganismos para modificar estructuras de alto peso molecular como los asfaltenos no es alterada.

3. Las moléculas de asfalteno sometidas a tratamiento microbiológico fueron modificadas en el contenido de saturados, diaromáticos y triaromáticos.

RECOMENDACIONES

1. Determinar el peso molecular de los asfaltenos luego de tratamientos microbianos para confirmar si ocurre fraccionamiento por la actividad microbiana.

2. Realizar análisis elemental del crudo (C, H) y determinar la relación de estos elementos como indicativo de la tendencia de la fracción de asfaltenos para formar agregados y precipitar.

3. Realizar, en paralelo, cultivos con crudo pesado o extrapesado y comparar las estructuras moleculares de los asfaltenos provenientes de ambas condiciones.

BIBLIOGRAFÍA

[1.] Pineda, G. and Mesta, A. Petroleum asfhaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. 2001. Revista Latinoamericana de Microbiología, 43 (3): 143-150.

[2.] Lacotte, D.; Mille, G.; Acquaviva, M.; Bertrand, J. 1996. Arabian light 150 asphaltene biotransformation with n-alkanes as co substrates. Chemosphere, 32 (9): 1755-1761.

[3.] Murgich, J.; Rodríguez, J. And Aray, Y. 1996. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. Energy & Fuels, 10: 68-76.

[4.] Alayon, M. 2004. Asfaltenos, Ocurrencia y floculación. Cuaderno FIRP S369-PP. Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida.

[5.] Delgado, J. 2006. Asfaltenos, composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369-A. Universidad De Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida.

[6.] Gafanhao, M.; Iglesias, E. y Delgado, J. 2008. Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. Revista Ciencia e Ingeniería, 29 (3): 225-232.

[7.] Premuzic, E. And Lin, M. 1999. Induced biochemical conversions of heavy crude oils. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22: 171-180.

[8.] Mac FADDIN, J.F. 1991. "Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica". Ed. Panamericana. Mexico.

VISIÓN TECNOLÓGICA

PATENTES

Se presenta una breve descripción de las patentes otorgadas a PDVSA Intevep en el año 2010.

Número de la Patente: US 7,638,467
Título: REVERSIBLE GELLING SYSTEM AND METHOD USING SAME DURING WELL TREATMENTS
Inventores: María Luisa Ventresca, Iraima Fernández y Geidy Navarro.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 29 de diciembre de 2009
Resumen:
An all-oil reversible gelling system includes a polymer, a crosslinker, a gel accelerator, and an oxidant, wherein temperature activates the crosslinker so as to cause the system to form a gel, and the oxidant subsequently decomposes the gel. This gel is designed to seal temporarily portions of oil-producing or water or gas injecting subterranean formations.

Número de la Patente: US 7,645,722
Título: ALOE DERIVED SCALE INHIBITOR
Inventores: Alfredo Viloria, Luis Castillo, José A. García y José Biomorgi.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 12 de enero de 2010
Resumen:
A method is provided for inhibiting scale in a liquid hydrocarbon system, including the steps of: providing a liquid hydrocarbon system; providing an aloe-derived scale inhibitor; and mixing the aloe-derived scale inhibitor with the liquid hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale. The scale inhibitor is aloe gel dissolved in water at a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt, which includes polysaccharides having a hydrocarbon chain structure having carboxyl and alcohol functional groups that interact with divalent ions.

Número de la Patente: US 7,648,685
Título: HYDROPROCESSING PROCESS
Inventores: Carlos Gustavo Dassori, Nancy Fernández, Rosa Arteca y Carlos Castillo.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 19 de enero de 2010.
Resumen:
A process for hydroprocessing a hydrocarbon feed with a known flow rat of hydrogen containing gas and a volume of catalyst, includes the steps of providing a hydrocarbon feed having an initial characteristic, feeding the hydrocarbon feed and a first portion of the hydrogen-containing gas concurrently to a first hydroprocessing zone containing a first portion of the catalyst so as to provide a first hydrocarbon product, providing an additional hydroprocessing zone containing a reminder of the catalyst; feeding the first hydrocarbon product cocurrently with a remainder of the hydrogen-containing gas to the additional hydroprocessing zone so as to provide a final hydrocarbon product having a final characteristic which is improved as compared to the initial characteristic, wherein the first portion of the hydrogen-containing gas is between about 30 and about 80% vol. of the known flow rate of the hydrogen-containing gas, and the first portion of the catalyst is between about 30 and about 70% wt. of the volume of catalyst.

PDVSA INTEVEP

Número de la Patente: US 7,737,090
Título: ALOE DERIVED SCALE INHIBITOR
Inventores: Alfredo Viloria, Luis Castillo, José A. García y José Biomorgi.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 15 de junio de 2010.
Resumen

A method is provided for inhibiting scale in a liquid hydrocarvon system, including the steps of providing a liquid hydrocarbon system; providing an aloe-derived scale inhibitor; and mixing the aloe-derived scale inhibitor with the liquid hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale. The scale inhibitor is aloe gel dissolved in water at a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt, which includes polysaccharides having a hydrocarbon chain struc ture having carboxyl and alcohol functional groups that interact with divalent ions.

Número de la Patente: US 7,754,162
Título: HYDROPROCESSING PROCESS
Inventores: Carlos Gustavo Dassori.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 13 de julio de 2010
Resumen:

A process of hydroprocessing a hydrocarbon feedstock includes the steps of providing a hydrocarbon feed having an initial characteristic; providing a first hydrogen-containing gas; feeding the hydrocarbon feed and the first hydrogen-containing gas cocurrently to a first hydroprocessing zone so as to provide a first hydrocarbon product; providing a plurality of additional hydroprocessing zones including a final zone and an upstream zone; feeding the first hydrocarbon product cocurrently with a recycled gas to the upstream zone so as to provide an intermediate hydrocarbon product; and feeding the intermediate hydrocarbon product cocurrently with a second hydrogen-containing gas to the final zone so as to provide a final hydrocarbon product having a final characteristic which is improved as compared to the initial characteristic.

Número de la Patente: US 7,754,162
Título: SURFACTANT PACKAGE FOR WELL TREATMENT AND METHOD FOR USING SAME
Inventores: Manuel Mas, Alicia Colina y Williams Aular.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 21 de diciembre de 2010
Resumen:

A surfactant blend for servicing wells includes a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15; a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6, and an anionic surfactant.

Número de la Patente: US 7,854,802
Título: SURFACTANT PACKAGE FOR WELL TREATMENT AND METHOD FOR USING SAME
Inventores: Manuel Mas, Alicia Colina y Williams Aular.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 21 de diciembre de 2010
Resumen:
A surfactant blend for servicing wells includes a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15; a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6, and an anionic surfactant.

Número de la Patente: US 7,704,288
Título: WATER IN HYDROCARBON EMULSION USEFUL AS LOW EMISSION FUEL AND METHOD FOR FORMING SAME
Inventores: Hercilio Rivas, Xiomara Gutiérrez, Manuel A. González, Geoffrey Mcgrath, Migdalia Carrasquero, Francisco López Linares y Roberto Galiasso.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 27 de abril de 2010
Resumen:
A water-in-hydrocarbon emulsion includes a water phase, a hydrocarbon phase and a surfactant, wherein the water phase is present in an amount greater than or equal to about 5% vol. with respect to volume of the emulsion, and the water phase and the surfactant are present at a ratio by volume of the water phase to the surfactant of at least about 1. A method for preparing the emulsion is also provided.

Número de la Patente: US 7,854,836
Título: PROCESS FOR IMPROVING AND RECUPERATING WASTE, HEAVY AND EXTRA HEAVY HYDROCARBONS
Inventores: Manuel Chirinos, Felix Silva, Gerson Siachoque, Miguel Marquina, Miguel Paraco, Galanda Morfes y Carlos Conde.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 21 de diciembre de 2010
Resumen:
A process for upgrading a heavy hydrocarbon includes the steps of obtaining a heavy hydrocarbon; contacting the heavy hydrocarbon with a solvent at upgrading conditions so as to produce a first product comprising a mixture of upgraded hydrocarbon and solvent and a second product comprising asphaltene waste, water and solvent; and feeding the first product to a separator to separate the upgraded hydrocarbon from the solvent. A system is also provided.

PDVSA INTEVEP

Número de la Patente: 7,855,170
Título: HOMOGENEOUS SYNTHETIC MUD-TO-CEMENT CEMENTING OPERATIONS
Inventores: Yibrán Perera, Virginia Buccellato, George Quercia y Aiskely Blanco.
Fecha en la cual fue otorgada la patente: 21 de diciembre de 2010
Resumen:

A synthetic glass family in the quaternary phase field of CaO--SiO2-Al2O3-MgO (CSAM) with hydraulic and pozzolanic properties for use in differing applications in the gas and oil well cementing area. A method of making a mud-to-cement (MTC) slurry and a method for treating oil and gas wells with the MTC slurry containing a homogenous amorphous synthetic glass made from a mixture of inorganic materials selected from the group consisting of CSAM, wherein the cementing glasses with the mixture of inorganic materials are in a 100% amorphous phase with a degree of crystallization of zero.

Alí Hernández

Licenciado en ingeniería mecánica, Universidad de Delaware, EE.UU., 1980. Maestría en ingeniería mecánica, Universidad de Delaware, EE.UU., 1982. Desde 1983 hasta 1987, se desempeñó como investigador en flujo multifásico en proyectos de investigación en la Sección de Transporte y Energía del departamento de Ingeniería General de Intevep. Asignado a Lagoven Tía Juana en 1988, donde se desempeñó como ingeniero de campo en levantamiento artificial por gas. Desde 1989 hasta 1996, fue jefe de diferentes proyectos de investigación y desarrollo en la Sección de Levantamiento Artificial del Departamento de Producción de Intevep. En 1997 fue asignado a Lagoven, Las Salinas, donde trabajó como asesor en levantamiento artificial por gas para el Distrito Las Salinas. En 1998, fue asignado al campo Barúa-Motatán y al campo Morichal, para el diagnóstico del consumo de gas de inyección de pozos en levantamiento artificial por gas. De 1999 hasta el 2002, se desempeñó como investigador en levantamiento artificial por gas intermitente en las instalaciones del CEPRO en Tía Juana. Del año 2003 al 2006 se desempeñó como presidente del grupo de trabajo de la API para el desarrollo de la norma API 11V10 para el levantamiento artificial por gas intermitente. Desde el 2004 hasta el 2010 se desempeñó como investigador de campo en las instalaciones del CEPRO en el área de la dinámica de válvulas de levantamiento artificial por gas. Ganador de los siguientes premios y reconocimientos: "Aportes Excepcionales" en 1995, "Premio de Creatividad Intevep" 1999-2000, "Premio de Creatividad e Innovación 2008".

Arcangelo Sena D´Anna

Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, 1992. Maestría en Ingeniería Ambiental, Universidad Central de Venezuela, 2003. Ingresó a Intevep en 1992 al Departamento de Productos del Petróleo, sección de combustible. Entre 1994 y 1997 se desempeño como analista en la sección de protección ambiental del Departamento de Protección Integral y en 1998 fue transferido al Departamento de Ecología y Ambiente donde se ha desempeñado como investigador en la Pericia de Calidad de aire y emisiones, ha dirigido diversos proyectos y estudios de contaminación atmosférica en las principales áreas urbanas e industriales del país. Actualmente, se desempeña como tutor de la Pericia de Contaminación Atmosférica y Tecnologías de Control de Emisiones, donde está participando y asesorando en proyectos como el de adecuación de combustible del mercado interno, impacto regional en el Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui y línea base de calidad de aire en la Faja Petrolífera del Orinoco, entre otros.

Beatriz Angulo

Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2000. Ese mismo año ingresó a Intevep en la Gerencia de Ecología y Ambiente. Participó en proyectos de investigación y asistencia técnica en el área de química ambiental en las pericias de ecotoxicología, calidad de aire, tratabilidad de efluentes y desechos sólidos. Actualmente, se desempeña como profesional en formación en la pericia de geoquímica orgánica y pertenece a la gerencia de Investigación Estratégica en Exploración y Yacimientos donde realiza su tesis doctoral en geoquímica en el área de hidrogeoquímica.

Blanca M. Navarro Laguna — Abogada, Universidad Santa María, 1986. Maestría en Gerencia Ambiental (tesista), Universidad Experimental Politécnica de la Fuerza Armada. Especialista en Derecho Mercantil, Propiedad Intelectual, Desarrollo Organizacional, Mercadeo y Publicidad. Cursante del 2do Diplomado de Derechos Humanos de las Mujeres y Equidad de Género. 20 años en PDVSA Intevep, actualmente, en la Gerencia Funcional de Consultoría Jurídica donde se desempeña como Asesora Legal. Recibe en 2010, como coautora, el premio al mejor trabajo técnico y la mención especial Marianela Arias, en su primera edición, por su aporte a la conservación ambiental en el VIII Seminario Internacional de Fluidos de Perforación, Completación y Cementación de Pozos 2010.

Caribay Urbina — Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, 1980. Doctorado en Química, Universidad Central de Venezuela, 1988. Realizó un postdoctorado en el Institut de Recherchers sur la Catalyse, CNRS, Lyon, Francia, 1991. Ingresó en la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela como profesora asistente a dedicación exclusiva, en el Centro de Microscopía Electrónica en enero 1989. Fue Coordinadora del Centro entre 2000-2004. En la actualidad es profesora Titular. Su línea de investigación es la síntesis y caracterización de materiales micro y mesoporosos, materiales nanoestructurados así como la caracterización de materiales poliméricos. Especialista en técnicas de microscopía electrónica de transmisión, alta resolución, barrido y análisis elemental.

Carmen Rivas — Licenciada en Biología, Universidad de Los Andes (ULA), 1996. Estudios de postgrado en Biología Molecular, Universidad de Los Andes (ULA). Ingresó a PDVSA Intevep en 2000, en la Pericia de Ecotoxicología y Bioprocesos en el Departamento de Ecología y Ambiente. Desde ese año se desempeña como Profesional de Soporte en Investigación y Desarrollo. Ha conducido proyectos de Investigación y Desarrollo en el área de Bioprocesos orientados a las distintas operaciones de la industria del petróleo y gas y ha participado en diversas actividades relacionadas con biocatálisis, estudios microbiológicos de productos e insumos, estudios sobre el control del crecimiento de microorganismos en productos y procesos, diseño y aplicación de pruebas en campo para la evaluación de la efectividad de productos biocidas para control microbiológico en procesos, producción, purificación y evaluación de bioproductos de interés y recuperación mejorada de crudos mediante el uso de microorganismos.

Exmirna Castillo — Ingeniero Industrial, Universidad José María Vargas (UJMV), 2004. Técnico Superior en Higiene y Seguridad Industrial (UJMV), 2003. Técnico Superior en Química Industrial (IUTIRLA), 1990. Realiza estudios de postgrado en Ingeniería Ambiental en la Universidad Católica Andrés Bello (UCAB) (en curso). Ingresó a PDVSA Intevep en 1995, en la sección de Toxicología y Microbiología en el Departamento de Ecología y Ambiente. Desde el año 2007, se desempeña como Coordinadora de los laboratorios adscritos a la Gerencia de Ambiente. Ha participado en diversos proyectos de investigación y asistencia técnica especializada en el área de bioprocesos para la industria petrolera relacionados con estudios microbiológicos de productos e insumos, estudios sobre el control del crecimiento de microorganismos en productos y procesos, diseño y aplicación de pruebas en campo para la evaluación de la efectividad de productos biocidas para control microbiológico en procesos, producción, purificación y evaluación de bioproductos de interés y recuperación mejorada de crudos mediante el uso de microorganismos.

† Guaicaipuro Rivas

Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela, 1994. Profesional Asociado a la Investigación, Instituto Venezolano de Investigaciones, 1997. Doctorado en Química, Universidad Central de Venezuela, 2000. Ese mismo año ingresó a Intevep en la Gerencia Técnica de Residuales y Pesados donde se desempeñó en el área de catálisis ultradispersa, aplicada al mejoramiento de crudos pesados y residuales. Luego, entre 2001 y 2002, fue jefe del proyecto de Generación de Nuevos Materiales Base Carbono a partir de Corrientes Residuales. Durante este período participó en el desarrollo de catalizadores ultradispersos emulsionados para el mejoramiento de residuales pesados, base fundamental de las tecnologías HDHPLUS y AQUACONVERSION. En el año 2005, fue designado Gerente Técnico de la Gerencia de Residuales y Pesados. A partir de 2007, se desempeña como Gerente General de Refinación e Industrialización. En 2010, es nombrado Director de PDVSA Intevep y miembro de la Junta Directiva de PDVSA Gas y PDVSA Comunal.

Ismael González

Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2002. Doctorado en química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2010. Ingresó a Intevep en el año 2007 en la Gerencia Técnica de Refinación donde se desempeñó como especialista en espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x, así como en análisis termo gravimétrico y espectrometría de masas cuadrupolar. Luego, se hizo responsable del Laboratorio de Análisis de Superficies desde 2008 hasta la presente fecha. Durante este período participó en los proyectos Caracterización de catalizadores, Gasificación catalítica de coque y Usos no convencionales de coque de petróleo. Ha trabajado en el área de catálisis ultra dispersa así como también en la síntesis y caracterización de nanopartículas y nanotubos de carbono. Actualmente, se desempeña en los laboratorios de caracterización de catalizadores de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Refinación.

José Contreras-Quintero

Ingeniero Geólogo, Universidad de Los Andes, Mérida, 2005. Maestría en Ciencias Geológicas (tesista), Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2011. Ingresó a PDVSA Intevep en el año 2005 en la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, donde se desempeñó como Profesional en Formación en Inyección Subterránea de Desechos de Perforación. Con la creación de la Gerencia de Ambiente, en 2006, es integrado a la Pericia de Tratamiento de Desechos y Restauración de Ecosistemas, desde donde ha venido impulsando la implantación de la tecnología de Inyección en el ámbito nacional de PDVSA en sinergia con las Autoridades Nacionales de Ambiente y Petróleo. Recibió el premio al mejor trabajo técnico y la mención especial Marianela Arias, en su primera edición, por su aporte a la conservación ambiental en el VIIIº Seminario Internacional de Fluidos de Perforación, Completación y Cementación de Pozos 2010. Actualmente, se desempeña como Profesional de Soporte para los proyectos de Inyección Subterránea de Desechos en Costa afuera, Costa Oriental del Lago y Faja Petrolífera del Orinoco.

Juan Carlos De Jesús

Licenciado en química, Universidad Simón Bolívar, 1984. Labora en Intevep desde el año 1989, especializándose en técnicas de caracterización de catalizadores, particularmente, en el área de ciencia de análisis de superficies y métodos térmicos de análisis. Ha apoyado proyectos de investigación en catálisis ultradispersa para mejoramiento de crudos pesados y residuales, así como desarrollos novedosos en el área de gasificación de coques de petróleo. Actualmente, colabora con el grupo de investigación estratégica en Refinación, estudiando procesos para el aprovechamiento de materiales carbonosos de bajo valor agregado generados en la industria de los hidrocarburos.

Juan Carlos Iglesias

TSU en mecánica, IUT región capital, 1985. Desde 1986 hasta 1991, trabajó en la Universidad Simón Bolívar, núcleo Litoral, como personal docente a tiempo parcial y encargado de los laboratorios de metalmecánica. Desde Agosto 1991 hasta el presente, se desempeña como técnico superior en diversas actividades de investigación y desarrollo en la Sección de Levantamiento Artificial del Departamento de Producción de Intevep, así como en acciones de apoyo a las filiales operadoras en las técnicas del bombeo mecánico convencional, bombeo de cavidades progresivas e instrumentación a fondo de pozo. Ha participado en numerosas actividades del laboratorio de Levantamiento Artificial de Intevep, Los Teques, y en las instalaciones del CEPRO, Tía Juana: diseño, construcción y ensamblaje de componentes mecánicos altamente especializados e instrumentación en superficie y en fondo de pozo.

Juan Figueras

Técnico Superior Universitario (TSU) en Química Aplicada, Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná, 1988. Entre 1988 y 1989 laboró como Supervisor de operaciones (formación supervisoria) en Interamericana de Alúmina, S.A. INTERALUMINA. En los años 1990-1992 fue Analista Químico contratado por FUNDATEC en la Gerencia Ecología y Ambiente de PDVSA Intevep. También trabajó en el análisis fisicoquímico de aguas, tratamiento de efluentes líquidos y aguas de proceso de la industría petrolera, evaluación de productos comerciales para el tratamiento; Manejo de instrumentación para espectroscopía UV/VIS, potenciometría y tamaño de partículas. Desde 1992 hasta 1997 fue personal permanente de Intevep, adscrito a la gerencia de Petroquímica, sección Fertilizantes. Implementación de ensayos de propiedades físicas de fertilizantes granulados. Control de proceso escala banco de producción de ácido fosfórico. Manejo de planta escala banco para granulación de formulaciones N-P-K y roca fosfática. Apoyo técnico al complejo PEQUIVEN Morón, evaluación de productos, incorporación de nuevos aditivos. Empleo de técnicas para el manejo de sólidos: trituración, molienda, tamizado, división y dosificación. De1997 a 2005 fue profesional en la Gerencia de Ecología y Ambiente de Intevep, en el muestreo, y análisis de constituyentes orgánicos e inorgánicos en localidades impactadas o bajo estudios ambientales. Además participó en el proyecto "Molusco Centinela" en el Lago de Maracaibo. Apoyo al Plan Nacional de Contingencia en la evaluación de sustancias dispersantes de crudo en agua. Asimismo, participó en el proyecto de Biorremediación en la caracterización fisicoquímica de suelos. Implementación de técnicas para preparación y análisis de diversos tipos de muestras tales como tejido biológico y vegetal, suelos, sedimentos, acuosas, etc. Manejo de instrumentación analítica: Espectroscopía de Absorción atómica y de Plasma Acoplado, Generación de Hidruros gaseosos y Vapor frío, ultrasonido, para la digestión ácida asistida por microondas, extracción con solvente, cromatografía de gases e iónica, espectroscopía ultravioleta-visible y de fluorescencia atómica. Entre 2006 y 2011 se ha desempeñado como profesional de soporte I/D en la coordinación de laboratorios de la Gerencia funcional de Ambiene e Higiene Ocupacional de Intevep. Responsable del Laboratorio de Química Ambiental. Analista químico en el área de espectroscopía atómica, planificación de actividades de ensayo y dotación de infraestructura de laboratorios permanentes y móviles.

Maidelly Durán — Técnico Superior universitario (TSU) en Procesos Químicos, Instituto Universitario Tecnológico (IUT), Región Capital "Federico Rivero Palacio", 1999. Actualmente, se encuentra cursando estudios de Ingeniería en Procesos Químicos en la misma casa de estudios. Ingresó a Intevep en el 2001 participando en los proyectos de la Gerencia de Normalización y Aseguramiento de la Calidad. Ha trabajado en el área de tratabilidad de desechos sólidos y restauración de ecosistemas. Participó como Jefe de los proyectos de implantación SIR-PDVSA y acreditación de laboratorios bajo la Norma ISO/IEC 17025 y asistencia técnica en ambiente e higiene ocupacional. Actualmente, desempeña labores en la gestión del portafolio de los productos tecnológicos de Intevep.

† Marianela Arias — Licenciada en Biología de la Universidad Central de Venezuela. Maestría en Microscopía Electrónica y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, Venezuela. Doctorado (PhD), en Biología, mención Microbiología, Departamento de Biología Celular y Molecular del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). En 1992 ingresó a Intevep en la Gerencia de Ecología y Ambiente. Ha participado en la adaptación y desarrollo de tecnologías para el tratamiento manejo y disposición de desechos sólidos. Ha liderizado proyectos para el biotratamiento de desechos petrolizados, saneamiento de pasivos ambientales, suelos impactados por crudo y fosas petrolizadas, y calidad ambiental de fluidos de perforación (biodegradabilidad). Actualmente, es Líder de pasivos ambientales de Intevep, y Coordinador técnico adjunto del Comité Técnico Corporativo para el Manejo y Recuperación de Áreas Afectadas por Pasivos Ambientales.

Pedro Colombo — Ingeniero Agrónomo, Universidad Central de Venezuela, 1995. Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad Católica Andrés Bello, 2002. Realizó el Componente Docente en la Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Caracas, 2003. En 1997 ingreso como Investigador en la Pericia de Tratamiento y Disposición de Desechos Sólidos de PDVSA Intevep (Gerencia Ecología y Ambiente). Desde 2007 pertenece a la Gerencia de Ambiente e Higiene Ocupacional y en el 2010 asignado en la Gerencia de Planificación Estratégica de PDVSA Intevep. Ha realizado más de 10 cursos de transferencia Tecnológica en los últimos 5 años, sobre biorremediación de suelos impregnados con desechos petrolizados aplicando los Productos Tecnológicos INTEBIOS®, BIORIZE® ENDRILL® y fitorremediación, a nivel nacional e internacional (Ecuador y Cuba). Es custodio de la tecnología INTEBIOS® y del producto BIORIZE®. Ganador de 2 premios de Producción Editorial, Mención Autor Joven, durante los años 2007 y 2008 en PDVSA Intevep. Ha participado en más de 12 congresos nacionales e internacionales. Ha sido tutor y asesor de 8 tesis a nivel de maestría (UCV), pregrado (USB) y secundaria, en el área de biología, ingeniería agronómica y química. Posee más de 42 publicaciones.

Ysian Sánchez — Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2000. Ese mismo año ingresó a Intevep en la Gerencia de Ecología y Ambiente, ha participando en proyectos de investigación y asistencia técnica en el área de contaminación atmosférica, calidad de aire y meteorología. Actualmente, se desempeña como profesional de investigación y desarrollo en proyectos de tecnología en manejo de gases y de gestión ambiental en la Gerencia de Ambiente.

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISION TECNOLOGICA

Publicación de PDVSA Intevep
Centro de Investigación y Apoyo Tecnológico
Filial de Petróleos de Venezuela S.A.