

Behavior of organic fraction in water separated from extracted crude oil with anaerobic digestion

Nancy Rincón*, Nuri Cepeda, Altamira Díaz, Elisabeth Behling, Julio Marín y Roberto Bauza

Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Apartado postal 526, Maracaibo 4001-A, Venezuela. Tele-Fax: 00582617598743. nancycrincon@cantv.net, nancycoromotorincon@hotmail.com

Abstract

The removal of different organic fractions of two separated waters from extracted crude oil (APP), applying the micro-SARA method, was evaluated in this work using upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors of 2.5 L of useful volume. The treatment conditions were: hydraulic retention times of 24 h, temperature 37°C and continuous flow, during an approximated period of three months. In order to evaluate the stability of UASB reactors, the chemical oxygen demand (COD), pH and total alkalinity were measured. The micro-SARA method was applied in effluent and influent samples to reactors. A high removal of fractions in separated waters from extracted light crude oil (APPL) was obtained, with an average value of 94% for aromatic hydrocarbons. For the separated waters from extracted medium crude oil (APPM), the elimination was smaller (67%). The results indicate important improvements in water quality by the anaerobic microorganisms presents in the reactor. A study of this system on pilot scale is recommended.

Key words: Micro-SARA method, separated water from extracted crude oil, UASB reactor, anaerobic digestion.

Comportamiento de las fracciones orgánicas en aguas de producción petroleras con digestión anaerobia

Resumen

En esta investigación se evaluó la eliminación de distintas fracciones orgánicas de aguas de producción petrolera (APP), tratarlas en reactores de manto de lodo con flujo ascendente (UASB) de 2,5 L de volumen útil y se aplicó el método Micro-SARA de análisis a dos aguas de producción diferentes. Las condiciones de tratamiento fueron: tiempos de retención hidráulica de 24 h, temperatura de 37°C y flujo continuo, durante un periodo aproximado de tres meses. Para evaluar la estabilidad de los reactores UASB, se determinó la demanda química de oxígeno (DQO), así como pH y alcalinidad total. Se aplicó la metodología micro-SARA a las muestras de APP, tanto a la entrada como a la salida del proceso. Se obtuvo una alta remoción de las fracciones en aguas de producción de petróleo liviano (APPL), con un valor medio de 94% para los hidrocarburos aromáticos. Para el agua de producción de petróleo mediano (APPM), la eliminación fue menor (67%). Los resultados indican una eliminación de la materia orgánica presente en las APPL, por parte de los microorganismos anaerobios presentes en el reactor. Se recomienda continuar la evaluación de este sistema a escala piloto.

Palabras clave: Método micro-SARA, aguas de producción petrolera, reactor UASB, digestión anaerobia.

Introducción

Venezuela es el país con las mayores reservas mundiales de petróleo. La explotación del recurso trae como consecuencia una elevada producción de residuos líquidos, entre los que se encuentran las aguas de producción petrolera (APP).

En el subsuelo, el petróleo está emulsionado con agua. Después de la extracción, esta emulsión recibe generalmente un tratamiento físico-químico mediante la adición de productos de-emulsionantes, eventualmente es calentada y luego decantada. Para mejorar la recuperación del petróleo, el agua recuperada al final de la fase de decantación sigue un segundo tratamiento físico-químico, en separadores de tipo API seguido de un clarificador. Por lo general, dichas aguas son inmediatamente reinyectadas en los pozos de extracción para la recuperación secundaria de petróleo [1].

Todas las aguas obtenidas de las operaciones de extracción de petróleo son llamadas las "aguas de producción". En el patio de tanques ULE por ejemplo, situado en el estado Zulia (Región occidental de Venezuela), el volumen de las aguas de producción diario para el año 2008 se estimó en una producción de 470.000 barriles o sea 74.720 m³ [1].

En los próximos años, el volumen de las aguas generadas por la extracción de petróleo va a sobrepasar las necesidades para la recuperación secundarias y los sistemas de re-inyección serán rápidamente saturados. Además, la descarga al medio ambiente de las aguas de producción no es posible porque los tratamientos físico-químicos generalmente utilizados no permiten cumplir con las normas venezolanas de descarga (DQO < 350 mg/L, fenoles < 0,5 mg/L, hidrocarburos totales < 20 mg/L). La sociedad venezolana petrolera (PDVSA) está en la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de las aguas de producción en exceso.

La digestión anaerobia usando reactores UASB ha sido probada con éxito a escala laboratorio para APP provenientes de la extracción de petróleo liviano (APPL) [2]. El estudio citado evaluó la degradación orgánica expresada como demanda química de oxígeno (DQO) e hidrocarburos totales (HT), pero no los constituyentes de las

fracciones saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) presentes en las APP.

Dentro de las fracciones orgánicas disueltas en el agua de producción, la fracción aromática merece mayor atención, por estar presentes dentro de sus constituyentes compuestos fenólicos y poliaromáticos, entre otros, que poseen un elevado carácter teratogénico [3].

La metodología SARA (separación de fracciones del crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) ha sido ampliamente estudiada y referenciada para el análisis de crudos [4-7]. Usualmente la cromatografía SARA emplea sistemas de columnas de vidrio de dimensiones típicas con diámetros internos que van desde 1 cm hasta 3 cm. La cromatografía SARA se atribuye a los trabajos pioneros de Jeweely y col. [8], quienes caracterizaron crudos pesados con tratamientos previos de columnas cromatográficas de adsorción. En estos métodos la cantidad de crudo para el análisis cromatográfico es mayor a 5 gramos. La composición orgánica de las aguas tratadas por digestión anaerobia presenta drásticas disminuciones en su fracción orgánica, lo que dificulta obtener más de 5 gramos de crudo para aplicar los métodos existentes, siendo necesario disponer de micro-métodos de tratamientos analíticos para su determinación. Díaz y col., desarrollaron un método Micro-SARA utilizando cromatografía a columna abierta para ser aplicado a las aguas de producción petrolera, este método permitió reducir la cantidad de crudo necesario para el análisis de las fracciones a 0,2 gramos [9].

En esta investigación se evaluó la eliminación de las distintas fracciones orgánicas aplicando el método micro SARA a dos APP distintas: aguas de producción proveniente de la extracción de petróleo liviano (APPL) y petróleo mediano (APPM), usando para cada tipo de agua un reactor UASB de 2,5 L de volumen útil.

Materiales y métodos

Recolección de las muestras de aguas de producción petrolera

Las muestras de aguas de producción fueron colectadas en el patio de tanques Ulé, Tía Juana, estado Zulia, Venezuela, el cual produce unos 305 mil barriles diarios de aguas de produc-

ción como resultado de la deshidratación de crudos provenientes de las segregaciones: Tía Juana Liviano y Tía Juana Mediano [1].

Se colectaron muestras de aguas de producción de petróleo liviano (31,1-39,0 °API) y de petróleo mediano (22,3-31,1 °API) [10, 11] en envases plásticos de 20 L, para ser transportadas al laboratorio, donde se mantuvieron a 4°C hasta el montaje de los reactores biológicos (aproximadamente 4 días). Alícuotas de estas muestras se utilizaron para la caracterización inicial de las aguas de producción.

Funcionamiento de los reactores anaeróbicos

Se utilizaron dos reactores UASB iguales con un volumen útil de 2,5 L, inoculados con 0,75 L (130 g/L ST) de lodo granular anaeróbico proveniente de un reactor UASB instalado en una cervecería de la región. El esquema del sistema de tratamiento para cada reactor se presenta en la Figura 1. Estos reactores fueron alimentados a flujo continuo utilizando bombas peristálticas y con tiempo de retención hidráulico (TRH) de 24 h, sin recirculación del efluente. Durante los primeros 7 días los reactores se alimentaron con agua residual sintética preparada con glucosa (0,794 g/L) (MERCK) como fuente de carbono y cuya

Tabla 1
Composición inorgánica de la muestra sintética preparada con glucosa

Constituyente	Concentración en la muestra sintética
NH_4HCO_3	0,28 g/L
NaHCO_3	1 g/L
KH_2PO_4	0,027 g/L
K_2HPO_4	0,035 g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,13 g/L
MgCl_2	0,085 g/L
CaCl_2	0,04 g/L
$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,64 mg/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500 $\mu\text{g/L}$
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500 $\mu\text{g/L}$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500 $\mu\text{g/L}$
H_3BO_3	100 $\mu\text{g/L}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 $\mu\text{g/L}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5 $\mu\text{g/L}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	40 $\mu\text{g/L}$

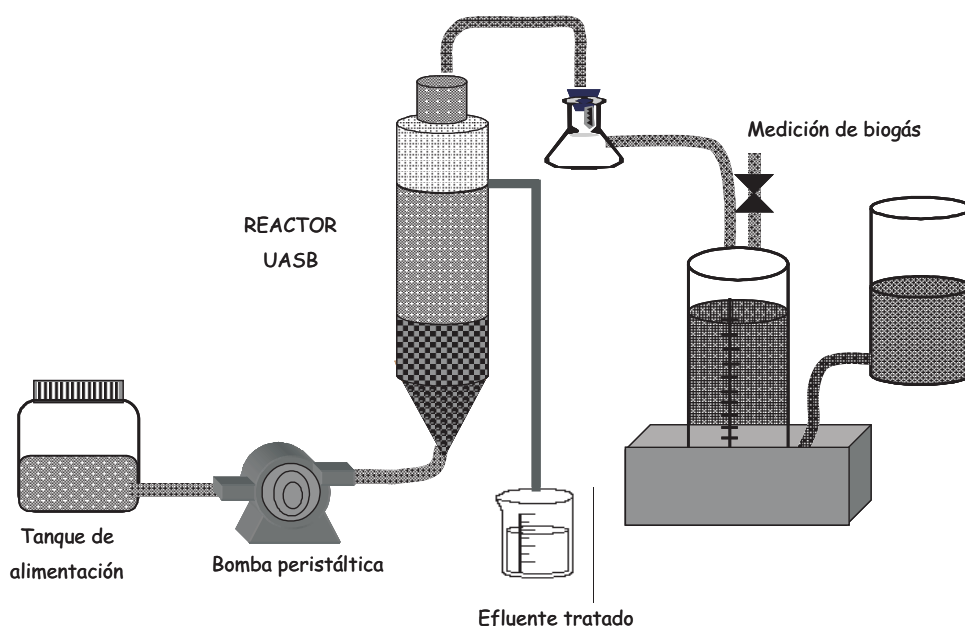


Figura 1. Esquema del sistema de tratamiento anaerobio utilizando un reactor de manto de lodo con flujo ascendente (UASB) para la degradación de las aguas de producción petrolera.

composición inorgánica correspondía a la sugerida por Chacín [12] (Tabla 1). Por ser la glucosa un sustrato 100% biodegradable se puede comprobar al alimentar el sistema de tratamiento, que su degradación estará íntimamente relacionada con una elevada actividad metanogénica del lodo anaerobio usado. La concentración de la DQO de esta agua residual preparada fue de 850 mg/L (0,85 KgDQO/m³ d).

Posteriormente cada reactor se alimentó con un tipo diferente de aguas de producción para la aclimatación del lodo a las características del efluente. El reactor UASB-1 fue alimentado con aguas de producción provenientes de la extracción de petróleo liviano (APPL) con una carga orgánica de $1,06 \pm 0,60$ KgDQO/m³d. El reactor UASB-2 fue alimentado con aguas de producción provenientes de la extracción de petróleo mediano (APPM) con una carga orgánica de $0,78 \pm 0,32$ KgDQO/m³d. Se alcanzaron condiciones estacionarias medidas a través de la remoción de DQO (un mes aproximadamente), se comenzó la medición de las fracciones SARA en la entrada y salida del reactor. La temperatura de operación fue de 37 ± 1 °C. La experimentación se mantuvo durante un periodo de 3 meses.

Monitoreo del biotratamiento de las aguas de producción petrolera

Durante la biodegradación anaerobia de las aguas de producción petrolera, se evaluó el comportamiento de los siguientes parámetros: pH, alcalinidad total y la DQO, nitrógeno total Kjeldahl y los ortofosfatos siguiendo los métodos estándar [13].

Método Micro-SARA usado para evaluar la disminución de las fracciones orgánicas presentes en APP con digestión anaerobia

Para obtener las distintas fracciones SARA de las APP se utilizó el método Micro-SARA [9] que se resume así (Figura 2): el volumen de muestra para cada ensayo fue de 4000 mL de APP y se aplicó extracción líquido-líquido (ELL). Para la extracción orgánica se emplearon los siguientes solventes: de 3 a 5 mL de diclorometano y de 3 a 5 mL de éter de petróleo, todos de marca comercial Merck y con pureza grado HPLC. Los solven-

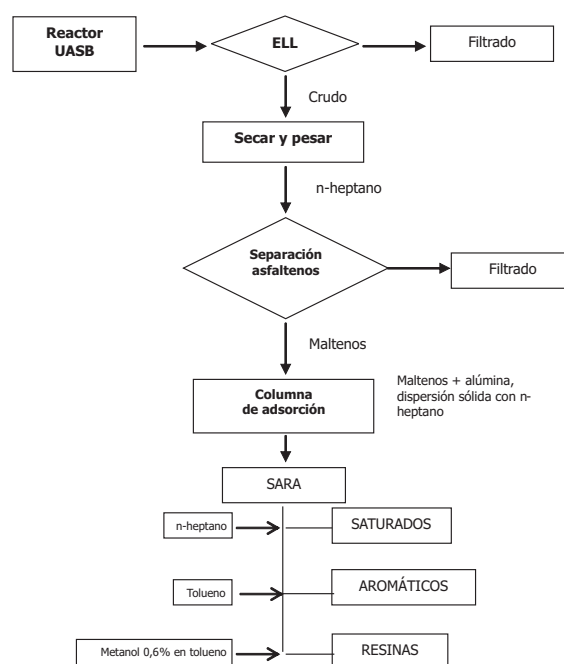


Figura 2. Método Micro-SARA aplicado a las muestras de aguas de producción petrolera (APP) antes y después del tratamiento biológico.

tes se aplicaron en forma secuencial. Los ensayos se realizaron por triplicado. Se evaporaron los solventes. Una vez obtenida la muestra de crudo separadas de las APP aplicando ELL, se realizó la separación de los maltenos a través de precipitación de los asfaltenos con n-hexano. Para ello se mezcló el crudo con n-heptano en una proporción 40:1 (mL heptano: g de maltenos) se agitó por 3 h, y se dejó asentar por 16 horas. El sobrenadante se filtró bajo vacío con membrana de nylon marca Agilent de 0,45 μ m de diámetro de poros. El precipitado se lavó varias veces con n-heptano hasta que no se observó color en el solvente de lavado. La fracción soluble en heptano es la muestra desasfaltada empleada en el presente estudio. Se prepara un slurry (dispersión maltenos/alúmina con pequeños volúmenes de n-heptano para lograr la homogeneización del material, se realiza la mezcla hasta lograr una consistencia sólida y seca) con rango de crudo aplicado entre 5 a 300 mg. Se empleó una columna de vidrio 26, 8 cm \times 0,50 cm de diámetro interno. El slurry se colocó en el tope de la columna. Se colocó fibra de vidrio por encima de la muestra para actuar como amortiguador del flujo de sol-

vente. El tope se llenó lentamente con n-heptano. Se pasó el heptano por gravedad hasta que no se observó color en el efluente de la columna y se colocó la fracción de n-heptano (denominada saturados). Luego se pasó el tolueno para coleccionar la fracción de aromáticos. Posteriormente un volumen igual de tolueno con una pequeña porción polar de metanol (0,6% v/v) para coleccionar las resinas. Para la separación de la fracción aromática se utilizó una lámpara ultravioleta aprovechando la fluorescencia emitida por estos compuestos al ser expuestos a esa emisión. El ensayo total por muestra duraba aproximadamente 4 horas y el volumen de cada solvente estuvo entre 3 y 5 mL para cada etapa. La Figura 2 muestra el esquema para determinar las fracciones orgánicas con la metodología Micro-SARA en aguas de producción petrolera antes y después del tratamiento biológico.

Resultados y Discusión

Características de las aguas de producción petrolera

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los parámetros evaluados para la caracterización inicial de las aguas de producción, provenientes de la extracción de petróleo en el patio de tanques Ulé. Los valores señalan que dichas aguas de producción no cumplen con la normativa venezolana para descarga de efluentes [14]. Estos resultados sustentan la necesidad de evaluar biotecnologías destinadas a adecuar la calidad de los efluentes petroleros para su disposición final en el medioambiente natural.

Como resultado de esta caracterización inicial también se pudo conocer la disponibilidad de nutrientes para el desarrollo adecuado de los mi-

croorganismos en los reactores anaerobios, con la finalidad de obtener un proceso de biodegradación efectivo. En general, se admite que la relación DQO:N:P de 500:5:1 es suficiente para atender las necesidades de macronutrientes de los microorganismos anaerobios [15]. A excepción de algunas muestras de APPL, todos los afluentes presentan las concentraciones requeridas.

Monitoreo del biotratamiento de las aguas de producción petrolera

Las Tablas 3 y 4 muestran los resultados encontrados de remoción orgánica durante el funcionamiento de los sistemas anaerobios UASB-1 y UASB-2 usando APPL y APPM respectivamente. La elevada remoción de la DQO (93%) obtenida en los sistemas de tratamientos biológicos cuando fueron alimentados con el agua residual preparada con glucosa indica la alta actividad metanogénica de la biomasa activa presente en el interior del reactor. Luego los reactores se alimentaron con las APP a ensayar. Para el reactor con APPL la remoción fue elevada alcanzando valores de 93%, lo cual es muy significativo tomando en cuenta la composición orgánica compleja que presentan las aguas de producción, encontrándose disueltos compuestos aromáticos peligrosos como fenoles y poliaromáticos. La remoción de fenoles se ha comprobado para diferentes aguas de producción petrolera con digestión anaerobia. Díaz y col [16], trabajaron con reactores UASB, encontrando que la concentración de fenoles totales fue de 19,36 mg/L a la entrada y 8,48 mg/L a la salida del sistema de tratamiento con una remoción de 55% para APPL. Para el reactor UASB trabajando con APPM, la concentración de fenoles en el afluente fue de 1,40 mg/L y 0,32 mg/L en el efluente para una

Tabla 2
Caracterización inicial de las aguas de producción petrolera del patio de tanques Ulé, Tía Juana, estado Zulia, Venezuela

Parámetros	Petróleo liviano $\bar{X} \pm S$	Petróleo mediano $\bar{X} \pm S$
DQO soluble (mg/L)	1.065,2 \pm 190,7	782,6 \pm 46,0
Nitrógeno total Kjeldahl (mg/L)	23,82 \pm 8,04	39,20 \pm 3,17
Ortofosfatos (mg/L)	1,07 \pm 0,71	1,05 \pm 0,18

n=30. \bar{X} : media aritmética. S: desviación estándar.

Tabla 3
Remoción orgánica (DQO soluble) en el reactor UASB-1 degradando APPL

UASB-1	Carga orgánica	DQO entrada	DQO salida	% de remoción
Glucosa	0,85 ± 0,26	850 ± 5	37 ± 4	96
APPL	1,06 ± 0,60	1.065 ± 190	80 ± 8	93

Tabla 4
Remoción orgánica (DQO soluble) en el reactor UASB-2 degradando APPM

UASB-2	Carga orgánica	DQO entrada	DQO salida	% de remoción
Glucosa	0,85 ± 0,26	850 ± 5	37 ± 4	96
APPM	0,78 ± 0,32	782 ± 46	579 ± 80	26

remoción de 74,7%. De cierta forma queda en evidencia que la capacidad degradadora del consorcio microbiano desarrollado en los reactores UASB, se encuentra limitado y está influenciado por la concentración inicial del contaminante.

Para el reactor alimentado con APPM la remoción fue relativamente baja, sólo se encontró 26% de disminución de la materia orgánica total medida como DQO, en las condiciones operacionales de esta experiencia. Esta diferencia de comportamiento nos indica que es importante realizar una investigación más detallada, en cuanto a la composición orgánica de las fracciones que están presentes dentro de los dos tipos de aguas de producción distintas. Esto permitiría explicar de una manera más específica cómo se degradan las fracciones orgánicas, o si no se degradan, si se produce una acumulación de alguna de ellas, permitiendo tomar decisiones al respecto.

Los valores de pH y alcalinidad también fueron verificados, así, el pH en el reactor UASB-1 estuvo comprendido entre $7,5 \pm 0,18$ y la alcalinidad entre 1.955 ± 571 mg CaCO₃/L y para el reactor UASB-2, el pH fue $7,8 \pm 0,27$ y la alcalinidad osciló entre 2.520 ± 491 mg CaCO₃/L. Valores considerados apropiados para el tratamiento anaerobio [15].

Método Micro-SARA usado para evaluar la disminución de las fracciones orgánicas presentes en APP con digestión anaerobia

El método Micro-SARA se aplicó a las APP a la entrada y salida del sistema anaerobio con el

objeto de evaluar la degradación orgánica de las distintas fracciones de crudo presente, los resultados se resumen en las Tablas 5 y 6. Para el reactor UASB-1 alimentado con APPL, la concentración más elevada corresponde la fracción aromática, seguida por las resinas y los asfaltenos, en cambio en el reactor UASB-2 existe una distribución más uniforme en cuanto a la repartición de las fracciones orgánicas. Esto se debe a que se trata de dos tipos de aguas de producción diferentes por lo que tienen distintas composiciones químicas.

La remoción de las fracciones se presenta en las Tablas 5 y 6. Se observa una disminución elevada de la fracción aromática para las APPL 94%, sin embargo, se produce una leve acumulación de los compuestos saturados en el efluente, también las remociones de las fracciones resinas y asfaltenos fueron significativas durante el funcionamiento del sistema biológico, en las condiciones operacionales impuestas en esta experiencia. El aumento de la fracción saturada se debió posiblemente a que las fracciones más pesadas como asfaltenos, generan al degradarse compuestos aromáticos y saturados [17]. También Swanell y col., reportan un incremento de los aromáticos y saturados, al disminuir las fracciones pesadas del petróleo después de un tratamiento biológico de muestra de un derrame de petróleo [18].

Para el reactor UASB-2 la eliminación de las fracciones SARA fue inferior al encontrado para el reactor UASB-1; la eliminación alcanzó un 58% contrastando con el 84% logrado para las

Tabla 5
Eliminación de compuestos SARA en APPL usando el reactor UASB-1

UASB-1	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Total SARA
Entrada (mg/L)	1,24	17,64	8,51	7,49	34,88
Salida (mg/L)	1,59	1,10	1,55	1,33	5,57
Eliminación (%)	acumulación	94	82	82	84

Tabla 6
Eliminación de compuestos SARA en APPM usando el reactor UASB-2

UASB-2	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Total SARA
Entrada (mg/L)	5,73	9,77	5,30	5,30	26,10
Salida (mg/L)	2,67	3,6	2,48	2,06	10,81
Eliminación (%)	53	67	53	61	58

APPL. Este comportamiento coincide con la disminución de la materia orgánica medida como DQO, puesto que el reactor UASB-1 obtuvo una remoción de 93% para APPL y el reactor UASB-2 sólo 26%.

Conclusiones y Recomendaciones

La digestión anaerobia a través del uso de reactores UASB es un tratamiento viable para disminuir las fracciones orgánicas de hidrocarburos de las aguas de producción de petróleo liviano y mediano.

Sin embargo, los resultados sugieren un cuidado especial del análisis de los compuestos aromáticos que se generan producto de la degradación orgánica de las aguas de producción de petróleo, sobre todo con el conocimiento de que en esa fracción se encuentran compuestos como poliaromáticos, fenoles, entre otros, que pueden ejercer un efecto negativo al ser descargados al medio ambiente, siendo catalogados por la agencia de protección del ambiente de EUA (EPA) como prioritarios por su posible efecto cancerígeno.

El método Micro-SARA permite determinar y cuantificar la disminución de grupos de compuestos de hidrocarburos, permitiendo desgloriar el problema en fracciones orgánicas: satura-

dos, aromáticos, resinas y asfaltenos y centrar la atención en las fracciones a estudiar.

Se demostró una buena adaptación de los microorganismos anaerobios a utilizar la materia orgánica contenida en las APPL, 93% de remoción orgánica y 84% de compuestos SARA, recomendándose continuar la evaluación de este sistema a escala piloto.

Agradecimiento

Este trabajo fue posible gracias a los aportes financieros de los organismos de investigación de Venezuela: CONDES y FONACIT.

Referencias bibliográficas

1. Peña Y. Colina J. Análisis de opciones para el manejo de aguas efluentes patio de tanques ULé. Gerencia Técnica Ingeniería de procesos de producción de PDVSA, Informe Anual, Patio de tanques ULE, Tía Juana, Estado Zulia, Venezuela, 2000.
2. Rincón N., Chacín E., Marín J., Torrijos M., Moletta R. and Fernández N.: "Anaerobic biodegradability of water separated from extracted crude oil". *Environmental Technology*, Vol. 24 (2003), 963-970.
3. US EPA.: "Guidance for reporting toxic chemicals within the polycyclic aromatic

- compounds category". Toxics release inventory, 1999.
4. Segovia, S.: Optimización del método SARA para separar saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de crudos pesados (Tesis de grado para optar al título de Licenciado en Química de la Facultad Experimental de Ciencias). Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), (1995), 103.
 5. Vasquez G., Excobedo J. y Mansoori, G. Characterization of crude oils from southern Mexican oil fields. International Petroleum Technology Exhibition. Proceeding of the Exitep 98. Palacio de los Deportes, Mexico City, Mexico D.F. 15th-18th Novembre 1998, 230-240.
 6. Shoenmakers, P. Optimization of chromatographic selectivity. Elsevier, Journal of chromatography library-35, chapter 4, (1986) 116-145.
 7. Shoenmakers, P. Optimization of chromatographic selectivity. Elsevier, Journal of chromatography library-35, chapter 5, (1986) 170-179.
 8. Jeweel D., Weber J., Bunger J., Plancher Latham D. Chromatography of heavy petroleum fractions. Analytical Chemical. Vol 44, (1972) 361-366.
 9. Díaz V., Bauza R., Cepeda N., Behling E., Díaz A., Fernández N., Rincón N. Desarrollo y validación de un método Micro-SARA para la determinación de fracciones orgánicas de crudo en aguas de producción petrolera con tratamiento anaeróbico. Ciencia. Vol. 15, N° 1 (2007) 93-102.
 10. Martínez A. Cronología del petróleo venezolano, 1943-1993, Vol. II, Ediciones CEPET, Caracas (Venezuela), 1995.
 11. Neumann H., Severin D., Paczynska B. Composition and properties of petroleum, Geology of Petroleum, Vol. 5, (1981), 1-135.
 12. Chacín, E. "Treatment characteristics of two phase anaerobic system using an UASB reactor" (PhD thesis), University of Birmingham, Birmingham (England), 180, 1993.
 13. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environmet Federation (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition, American Public Health Association 1015 Fifteenth street, N.W. Washington, D.C. 20005-2605 (USA), 1998.
 14. Gaceta oficial de la República de Venezuela N° 5021. Caracas, 18 de Diciembre de 1995, Extraordinaria. Decreto N° 883, 1995.
 15. Henze M. Harremoes P. Anaerobic Treatment of wastewater in fixed film reactors- A literature review. Wat. Sci. Tech. Vol 15, Copenhagen, (1983), 1-101.
 16. Díaz A., Rincón N., Marín J.C., Behling E., Chacín E., Fernández N. Degradación de fenoles totales durante el tratamiento biológico de aguas de producción petroleras. Ciencia. Vol. 13, N° 3 (2005) 281-291.
 17. Pineda G., Mesta A. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. Rev. Latinoamericana de Microbiología. Vol. 43, N° 3, julio-septiembre, (2001) 143-150.
 18. Swanell P.P.J., Lee K., McDonagh M. Field evaluations of marine oil spill bioremediation. Microbiolo. Vol. 60, (1996) 342-365.

Recibido el 08 de Octubre de 2007

En forma revisada el 31 de Marzo de 2008