

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A TRAVÉS DEL DESARROLLO DE
UN METODO POR ELECTROFORESIS CAPILAR
Y USO DE HERRAMIENTAS HIDROGEOQUÍMICAS CONVENCIONALES PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS FORMACIONALES DEL CAMPO LAS
MERCEDES ESTADO GUÁRICO**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por la Br. **Maria Alejandra De Andrade
Navarro**, para optar al título de Licenciada en
Química

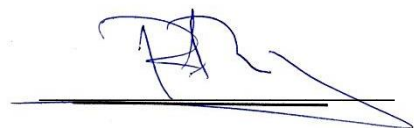
Caracas, Abril 2016

Quien suscribe el profesor **Ramón Montero**, Investigador del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela y el **Lic. Felipe Quintero** Investigador del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (PDVSA-INTEVEP), certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A TRAVÉS DEL DESARROLLO
DE UN METODO POR ELECTROFORESIS CAPILAR
Y USO DE HERRAMIENTAS HIDROGEOQUÍMICAS CONVENCIONALES PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS FORMACIONALES DEL CAMPO LAS
MERCEDES ESTADO GUÁRICO”**

Que presenta la **Br. Maria Alejandra De Andrade Navarro**, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) y en el Laboratorio de Aguas y Caracterización Molecular del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (PDVSA-INTEVEP), bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 28 de Abril 2016



Prof. Ramón Montero
(Tutor)



Lic. Felipe Quintero
(Tutor)

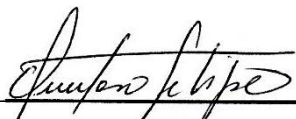
Los abajo firmantes asignados por las Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**“DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A TRAVÉS DEL DESARROLLO
DE UN METODO POR ELECTROFORESIS CAPILAR
Y USO DE HERRAMIENTAS HIDROGEOQUÍMICAS CONVENCIONALES PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS FORMACIONALES DEL CAMPO LAS
MERCEDES ESTADO GUÁRICO”**

Presentado por la Br. Maria Alejandra De Andrade Navarro, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



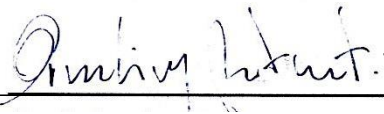
Prof. Ramón Montero
(Tutor Académico)



Lic. Felipe Quintero
(Tutor Industrial)



Prof. Santiago Marrero
(Jurado)



Prof. Paulino Betancourt
(Jurado)

Para conquistar metas y
tener victorias, la vida
pide movimiento y
cambio...

AGRADECIMIENTOS

Aunque el camino ha sido largo y duro por fin ha llegado este momento...

Comienzo a mis agradecimientos a la institución PDVSA- INTEVEP por brindarme la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado dentro de sus instalaciones.

A Maria Daniela Jaimes por brindarme su colaboración, amistad e incluso tranquilidad en aquellos momentos en donde ya el trabajo era agotador; al señor Alexander Silva por su apoyo, a los chichos de Prohakim y finalmente a todos los tesisistas geoquímicos (Andrés, Javier, Jefferson, Suarez, Rebeca, Francis, mi hermanita Yuli y Endrina) que conocí durante el tiempo en INTEVEP, de verdad chicos fue un placer haber compartido con ustedes y espero que este sea el comienzo de una linda amistad que dure mucho tiempo.

Debo dar las gracias también a la mejor casa de estudios universitarios, mi amada UCV; orgullosa me siento de ser parte de tus egresados.

A la facultad de ciencias, escuela de química por permitirme ser parte de ella. A mis profesores, gracias por dedicarse a ser educadores y por creer en mí.

A mis tutores Ramón Montero y Felipe Quintero por todo el apoyo brindado.

A mis amigos tecnólogos (Jeniree, Gordito, Rodrigo, Víctor, Tony, Juanchis el tecnólogo de corazón y Matu) gracias; no olvidare estos años que hemos compartido, infinitos son los recuerdos que tengo de esta aventura con ustedes y espero siempre seamos amigos.

A ti; por apoyarme, darme ánimo y sobre todo, por siempre estar al pendiente no sólo de este trabajo, sino también de mí.

A mi madre, tú eres todo lo que quiero llegara ser algún día, eres mi modelo, mi fuerza, mis ganas de luchar, mi sostén y mi cima.

Finalmente a Dios y a la virgen la Milagrosa por guiarme en cada etapa de mi vida y cada logro alcanzado.

RESUMEN

La determinación de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico a través de la electroforesis capilar (CE) en las aguas de formación del Campo Las Mercedes, fue realizada por medio del desarrollo de un método analítico; trabajando con 3 condiciones experimentales, basadas en cambios del medio electroforético, voltaje y concentración del surfactante.

Tras evaluar cada una de las condiciones para la separación los ácidos el resultado más favorable se obtuvo, haciendo uso de un medio electroforético compuesto por 10 mM de ácido dinitrobenzoico, 0,5 mM de bromuro de hexadeciltrimetilamonio y 5% metanol a pH 10, con la aplicación de un voltaje de -23 kV, una detección indirecta a una longitud de 254 nm y un tiempo de análisis de 4,5 min.

Los parámetros de calidad de este método corresponden con un coeficiente de variación menor del 1%, límites de detección y cuantificación con intervalos de 0,003 hasta 0,053 mg/L y 0,02 hasta 0,32 mg/L, respectivamente. La concentración detectadas en las muestras varían desde 140 hasta 576 mg/L en acetato y menor que el límite de determinación para el resto de los analitos.

Por otra parte, el uso de las herramientas hidrogeoquímicas convencionales permitió caracterizar las aguas de formación en términos de origen y facies hidrogeoquímicas. Para ello, las especies iónicas mayoritarias conformadas por Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} fueron determinadas a través de las técnicas de cromatografía iónica (IC) y espectrometría de absorción atómica (EAA). Con la interpretación de los resultados del diagrama de Piper, figuras de Stiff y relación de Sulin; las muestras captadas corresponden a aguas del tipo connatas, asociada a la facie clorurada sódica sin presentar factores de dilución en las especies Na^+ y Cl^- , en consecuencia todas las muestras pertenecen a una misma familia y origen.

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO	5
1. DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LA TIERRA	5
2. AGUAS SUBTERRÁNEAS	6
3. AGUAS DE FORMACIÓN	8
3.1 Composición química del agua de formación	8
3.2 Clasificación de las aguas de formación	9
3.1.1 Relación de Sulin	9
3.1.2 Figuras de Stiff	10
3.1.3 Diagrama de Piper	11
3.3. Caracterización de las aguas formacionales en Venezuela	12
4. ÁCIDOS ORGANICOS EN AGUAS DE FORMACIÓN	14
4.1 Determinación de los ácidos carboxílicos en aguas de formación	17
4.1.1 Determinaciones Internacionales	18
4.1.2 Determinaciones Nacionales	20
5. ELECTROFORESIS CAPILAR (CE)	21
5.1 Electromigración	22
5.2 Electroósmosis	23
5.3 Características generales de la CE	26
5.4 Análisis de ácidos orgánicos por CE para aplicaciones hidrogeoquímicas	27
6. PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO	28
6.1 Precisión	29
6.2 Sesgo	30

6.3 Sensibilidad	31
6.4 Límite de detección	32
6.5 Intervalo lineal	33
6.6 Robustez	33
ZONA DE ESTUDIO	34
1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL CAMPO LAS MERCEDES	36
1.1 Antecedentes del campo	36
1.2 Ubicación geográfica	36
2. ESTRATIGRAFÍA REGIONAL DEL ÁREA	38
2.1 Formación Chaguaramas	38
2.2 Formación Roblecito	38
2.3 Formación la Pascua	38
2.4 Formación el Tigre	39
CAPITULO III. METODOLOGÍA	41
1. ETAPA DE PRE CAMPO	42
1.1 Selección de los pozos	42
1.2 Lavado y preservación de los envases	42
2. ETAPA DE CAMPO	44
2.1 Captación de las muestras.	44
3. ETAPA DE LABORATORIO	45
3.1 Separación de la fase acuosa en las muestras	45
3.1.1 Ruptura de la emulsión por centrifugación a alta velocidad	47
3.2 Determinación de los parámetros fisicoquímicos	47
3.2.1 pH	47
3.2.2 Conductividad eléctrica	47
3.3 Alcalinidad	48

3.4 Desarrollo del método para la determinación de los ácidos carboxílicos de cadena corta.	48
3.4.1 Instrumentación	48
3.4.2 Preparación de disoluciones	48
3.4.3 Medio de separación	49
3.4.3 Surfactante	50
3.4.4 Modo de detección	50
3.5 Determinación en las muestra de los ácidos carboxílicos de cadena corta	51
3.5.1 Preservación de los analitos en las muestras	51
3.5.2 Pretratamiento	51
3.5.3 Determinación por electroforesis capilar	52
3.6 Determinación de cationes y aniones	53
CAPITULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	54
1. DESARROLLO DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍlicos DE CADENA CORTA, A TRAVÉS DE LA ELECTROFORESIS CAPILAR	54
1.1 Primer Método	55
1.1.2 Influencia del voltaje	57
1.1.3 Influencia de la concentración del surfactante	58
1.2 Segundo Método	60
1.3 Tercer Método	62
1.3.1 Justificación del orden de elución	68
1.3.2 Determinación de la longitud de onda optima de detección	74
2. PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO DESARROLLADO	76
2.1 Precisión, sesgo y sensibilidad	76
2.2 Límites de detección, límite de cuantificación y límite de linealidad	79
2.3 Robustez	80
2.3.1 Robustez en concentración	80

2.3.2 Robustez en tiempo de migración	81
2.5 Pureza de pico	82
3. ANÁLISIS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN LAS MUESTRAS DEL CAMPO LAS MERCEDES	85
3.1 Pretratamiento de muestra	85
3.3 Análisis en las muestras por electroforesis capilar con el método desarrollado.	87
4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DEL CAMPO LAS MERCEDES	89
4.1 Parámetros fisicoquímicos	89
4.2 Determinación de los cationes y aniones mayoritarios	91
5. CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS DE FORMACIÓN A TRAVÉS DE MÉTODOS CONVENCIONALES	94
5.1 Clasificación por Piper	94
5.2 Clasificación por Stiff	95
4.3 Clasificación por Sulin	97
CAPITULO V. CONCLUSIONES	98
RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFIA	101
APÉNDICE	111
I. Curva de calibración de los cationes	111
II. Curva de calibración de los ácidos	112
III. Electroferogramas de las muestras	115
IV. Reproducibilidad	117
V. Concentración de bicarbonato determinado por el método de la titulación	117

Índice de figuras

Figura 1. Distribución del agua en la tierra	5
figura 2. Diagramas de Stiff del agua connata	11
figura 3. Diagrama de Piper con los distintos grupos de aguas.....	12
figura 4. Relación entre la concentración de aniones de ácidos carboxílicos y la temperatura ...	15
figura 5. Representación de los elementos del sistema de CE.....	22
figura 6. Representación de la doble capa eléctrica	25
figura 7. Cuenca oriental de Venezuela	34
figura 8. Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” dividida en sus bloques	35
figura 9. Ubicación geográfica del Campo Las Mercedes	37
figura 10. Columna estratigráfica del Campo las Mercedes	40
figura 11. Esquema de la metodología experimental	41
figura 12. Ubicación espacial de los puntos de muestreo seleccionados.	43
figura 13. Esquema de la etapa de laboratorio	46
figura 14. Electroferograma del primer metodo	56
figura 16. Variación de la concentración del surfactante	59
figura 17. Electroferograma de mezcla ACC bajo las condiciones del segundo método	60
figura 18. Estructura del ácido dinitrobenzoico	63
figura 19. Electroferograma del tercer método	63
figura 20. Señal del BGE del tercer método.	64
figura 21. Co-elución del oxalato, formiato y succinato en el tercer método.....	65
figura 22. Electroferograma bajo las condiciones de la tabla 9.....	66
figura 23. Variación de la concentración de metanol en el BGE.....	67
figura 24. Estructuras moleculares de los ácidos a estudiar	68

figura 25. Estructura del oxalato.....	69
figura 26. Estructura del formiato.....	69
figura 27. Comparación del orden de elución del oxalato con la mezcla ACC	70
figura 28. Comparación del orden de elución del formiato con la mezcla ACC.....	70
figura 29. Comparación del orden de elución del succinato con la mezcla ACC	71
figura 30. Comparación del orden de elución del acetato con la mezcla ACC	72
figura 31. Comparación del orden de elución del propanoato con la mezcla ACC	73
figura 32. Comparación del orden de elución del butanoato con la mezcla ACC	73
figura 33. Análisis espectral de la mezcla ACC.....	74
figura 34. Espectro en 3D del ácido acético	75
figura 35. Variación del tiempo de migración en función del pH.....	82
figura 36. Pureza de pico del ácido acético	83
figura 37. Muestra ME-194 sin pretratamiento de muestra	85
figura 38. Electroferograma de la muestra ME-194 con las condiciones finales.	86
figura 39. Porcentaje de concentración del ácido carbónico, bicarbonato y carbonato frente al pH	90
Figura 40. Contribuciones a la alcalinidad total (en mg/L).....	92
figura 41. Correlación entre la conductividad ideal y la conductividad medida.....	93
figura 42. Diagrama de piper de las muestras del Campo Las Mercedes.....	95
figura 43. Figuras de Stiff para el conjunto de muestras estudiadas	96
figura 44. Electroferograma de la muestra ME-392.....	116
figura 45. Electroferograma de la muestra ME-212.....	116
figura 46. Electroferograma de la muestra ME-1116.....	116

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de las aguas subterráneas de acuerdo a su composición	6
tabla 2. Clasificación de las aguas subterráneas de acuerdo a origen	7
tabla 3. Concentraciones máximas y probables reportadas de aniones ácidos mono y di carboxílico en aguas de formación	17
tabla 4. Criterios numéricos para seleccionar métodos analíticos.....	29
tabla 5. Condiciones químicas del primer método	55
tabla 6. Condiciones químicas del segundo método	60
tabla 7. Condiciones del tercer método.....	62
tabla 8. Tiempo de migración de los analitos con la condiciones del tercer método	64
tabla 9. Condiciones para la reducción del FEO.....	66
tabla 10. Movilidad electroforética del acetato, propanoato y butanoato.....	72
tabla 11. Valores de precisión, sesgo y sensibilidad del método desarrollado.....	77
tabla 12. Valores de LOD, LOQ y LOL	79
tabla 13 test de robustez	80
tabla 14. pH del bge durante la prueba de robustez.....	82
tabla 15. Factor de pureza de los analitos a 254 nm.....	84
tabla 16. Concentración de los ácidos orgánicos en las aguas de formación del campo Las Mercedes.	87
tabla 17. Parámetros fisicoquímicos medidos y SDT de las muestras.	89
tabla 18. Concentración de las especies iónicas analizadas en el conjunto de muestras.	91
tabla 19. Valores de la relación Na^+/Cl^- de las aguas de formación.	97
tabla 20. Condiciones del eaa para las especies Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}	111
tabla 21. Reproducibilidad del pozo PA-165.....	117
tabla 22. Concentración del bicarbonato en las aguas de formación del Campo Las Mercedes	117

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

En un yacimiento petrolífero, las sustancias que ocupan el espacio poroso de las rocas son principalmente crudo, gas y agua (Hunt, 1979). Las aguas asociadas a estos yacimientos son denominadas aguas de formación y su origen ocurre durante el entrapamiento del agua con los sedimentos, en la etapa de depositación y acumulación de estos (Chavé, 1960). La presencia del agua ha causado que muchas compañías petroleras la consideren como un subproducto indeseado, especialmente si reduce el valor del hidrocarburo. No obstante, los estudios de las aguas formacionales han demostrado ser útiles para la comprensión de los procesos químicos, físicos, biológicos y geológicos que ocurrieron en los yacimientos petrolíferos y en las cuencas sedimentarias; además, contribuyen en los criterios de planificación, desarrollo y rentabilidad de los campos petrolíferos (Colins, 1975 y Abdou *et al.*, 2011).

Las aguas formacionales se encuentran químicamente compuestas por cationes, aniones, sustancias orgánicas y gases disueltos (Abdou *et al.*, 2011). La presencia y enriquecimiento de estos compuestos químicos puede ser producto de varios factores, entre ellos: migración de aguas meteóricas, presencia de aguas connatas y el lavado por agua que sufren los compuestos polares del sistema hidrocarburo-roca. Así mismo, la cuantificación de estos componentes químicos permiten la caracterización, en términos de origen y evolución, de las aguas formacionales (Davis y De Wiest ,1971; Custodio y Llamas, 1976).

Numerosos análisis químicos en muestras de aguas de formación han mostrado que las especies químicas inorgánicas constituidas por Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- y SO_4^{2-} son los elementos mayoritarios; en cuanto a los compuestos orgánicos, los ácidos carboxílicos son los de mayor proporción y su estudio ha generado gran interés después de la publicación del trabajo de Carothers y Kharaka (1978) quienes involucran a estos ácidos en una diversidad de procesos geoquímicos, tales como: descomposición térmica de hidrocarburos, formación de petróleo (Kawamura *et al.*,

1985) y depósitos de gas (Kharaka *et al.*,1983); además, pueden influir en el de pH de las aguas y actuar como indicadores de la actividad microbiana en petróleo o en la producción petrolera (Barth, 1987 b y Kharaka *et al.*,1986).

En cuanto a la determinación de los ácidos carboxílicos, las técnicas utilizadas son diversas, algunas de ellas corresponden a la esterificación de ácidos carboxílicos, cromatografía de gas con espectrometría de masa, cromatografía iónica y de exclusión. Sin embargo, diversos estudios realizados por Barth (1987 a), Turcat *et al.* (1994), Liu *et al.* (1997) y Pansar-Kallio *et al.* (1997) han podido introducir la electroforesis capilar (CE) como técnica analítica en el estudio de las aguas, por la obtención de una mayor precisión en la concentración de estos ácidos. La CE basa su separación en las diferentes movilidades electroforéticas de los analitos dentro del capilar, al aplicar un campo eléctrico (Blanco, 1998). Obteniendo perfiles casi planos, límites de detección hasta partes por trillón, mínimo consumo de muestras y reactivos, con tiempos de análisis rápidos, que le confiere a esta técnica ventajas con respecto a las otras.

En Venezuela, los estudios hidrogeoquímicos referentes a las aguas formacionales han abarcado en su mayoría la determinación de cationes y aniones inorgánicos, tal es el caso de los estudios realizados por Vásquez (1998), Vera (2003), Hernández (2005), Pirela (2007), entre otros. Por otro lado, el análisis de los ácidos orgánicos ha sido realizado por Carvallo (1984) quién determinó los ácidos orgánicos totales a través de técnicas potenciométricas, en la Cuenca Oriental de Venezuela, mientras que Angulo (2015) determinó los iones formiato, acetato y oxalato por medio de la cromatografía líquida, en la Subcuenca Suroriental del Lago de Maracaibo.

Cabe destacar que el Campo Las Mercedes ubicado en el Estado Guárico, no posee estudios hidrogeoquímicos a pesar de tener 60 años en producción. En la actualidad presenta cortes de agua superior al 80% causando la disminución de la productividad del campo. Es así que realizar el estudio hidrogeoquímico en esta zona, permitirá

evaluar opciones para aumentar la rentabilidad en la producción, como por ejemplo: generar parámetros geoquímicos utilizando los ácidos orgánicos presentes en las aguas para monitorear la producción en conjunto, donde los estudios de compartimentalización no pueden ser utilizados, ya que los crudos están biodegradados.

En consecuencia este trabajo de investigación propone estudiar las aguas de formación del Campo Las Mercedes, mediante la determinación de los ácidos alifáticos, aniones y cationes, para generar información de interés que permita en un futuro realizar la caracterización de la arquitectura del yacimiento, la dirección de migración de los fluidos y la detección de ingreso de aguas meteóricas recientes en el sistema, impactando todo esto en la gestión de producción que contribuya en mejores planes de explotación petrolera.

Es importante señalar que la determinación de los ácidos carboxílicos alifáticos en aguas de formación mediante la aplicación de la electroforesis capilar (CE), es el primero en realizarse en Venezuela, a través de la Gerencia de Exploración e Investigación Estratégica de PDVSA-INTEVEP. Además, no se cuenta con antecedentes que corroboren o soporten los datos a obtener. En este sentido, esta investigación puede ser la base para la validación de la técnica en aplicaciones hidrogeoquímicas.

En atención a lo anteriormente señalado en este trabajo de investigación se han planteado los siguientes objetivos:

General

Desarrollar un método analítico basado en la electroforesis capilar (CE) para determinar los ácidos carboxílicos, así como implementar el uso de herramientas hidrogeoquímicas convencionales para la caracterización de las aguas formacionales del Campo Las Mercedes, Estado Guárico.

Específicos

1. Desarrollar un método por electroforesis capilar (CE) para determinar los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico.
2. Aplicar el método desarrollado para determinar los ácidos carboxílicos presentes en las aguas de formación del Campo Las Mercedes.
3. Caracterizar las aguas formacionales de la zona de estudio a través de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica, y la determinación de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} .
4. Identificar el origen de las aguas de formación y los tipos o facies hidrogeoquímicas presentes en la zona de estudio.

CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

En esta sección son presentados una serie de conceptos relacionados con las aguas asociadas a los hidrocarburos, que incluyen su origen, clasificación y composición química, así mismo, un enfoque sobre los ácidos carboxílicos y sus métodos de cuantificación. Seguidamente se hace referencia sobre la técnica de estudio, destacando los fenómenos que tiene lugar durante la separación por electroforesis capilar (CE); finalmente, son presentados los parámetros de calidad para la validación de un método analítico.

1. DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LA TIERRA

La distribución del agua en la tierra ha sido reportada en muchos trabajos con cifras más o menos similares. En este sentido, la figura 1 muestra los datos ofrecidos por el Instituto Nacional de Estadística Español (2008).

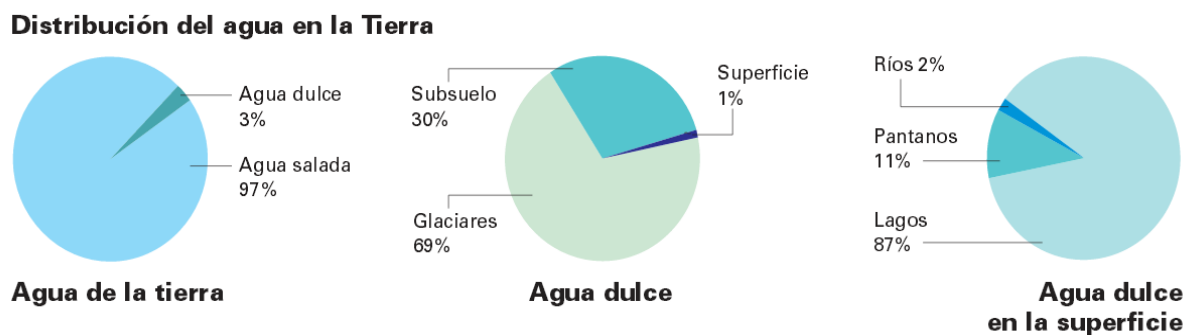


Figura 1. Distribución del agua en la tierra (instituto Nacional de Estadística Español, 2008)

Esta distribución es posible por medio del ciclo hidrológico, un modelo conceptual basado en el permanente movimiento o transferencia de las masas de agua entre los distintos reservorios que incluye la hidrosfera: océanos, lagos, ríos, suelos, glaciares,

campos de nieve y aguas subterráneas. A través de los procesos de evaporación, condensación, precipitación, sedimentación, infiltración, flujo de agua subterránea, entre otros. (Ordoñez, 2011).

El agua que se infiltra a través del subsuelo y pasa el límite de la zona no saturada a la zona saturada (nivel freático) es convertida en agua subterránea (Tarbuck y Lutgens, 1993).

2. AGUAS SUBTERRÁNEAS

Las aguas subterráneas tienen su origen en la infiltración de las aguas meteóricas y superficiales a través de uno o más estratos que poseen condiciones de porosidad y permeabilidad que facilitan su transporte y acumulación (Montero, 1996).

Existen diferentes tipos de aguas subterráneas, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su composición y origen. Davis y De Wiest (1971) clasifican estas aguas en cuatro tipos de acuerdo a sus intervalos de concentración de sólidos disueltos totales (SDT) en; aguas dulces, salobres, saladas y salmueras (tabla 1); mientras que, en función de su origen Custodio y Llamas (1973) las clasificó en nueve grupos (tabla 2).

Tabla 1. Clasificación de las aguas subterráneas de acuerdo a su composición (Davis y De Wiest, 1971)

De acuerdo a su composición	
Rango de concentración SDT (mg/L)	Tipo de agua
0-100	Aguas dulces
1.000 - 10.000	Aguas salobres
10.000 - 100.000	Aguas saladas
> 100.000	Salmueras

Tabla 2. Clasificación de las aguas subterráneas de acuerdo a origen (Custodio y Llamas, 1973).

De acuerdo a su origen
Aguas magmáticas
Aguas congénitas
Aguas minerales
Aguas saladas y salmueras
Aguas connatas o fósiles
Aguas marinas
Aguas meteóricas
Aguas juveniles
Aguas metamórficas

Así mismo, las aguas subterráneas que están asociadas a yacimientos de hidrocarburos son denominadas aguas de formación (Drever, 1988). La característica principal de estas aguas es su ubicación a mayores profundidades que el resto de las aguas subterráneas y pueden encontrarse en el crudo, de forma libre o de emulsión más menos estable. Es pertinente resaltar que la estabilidad es producto de la presencia de asfáltenos, o de ciertos agentes tensoactivos como los mercaptanos y los ácidos nafténicos (Wauquier, 1994).

Con base a las características de las aguas formacionales, White (1957) las clasifica como aguas connatas y meteóricas. Este autor define las **aguas connatas** como aguas fósiles, que han estado fuera del contacto de la atmósfera por un largo período de tiempo geológico. Por otra parte, define a las **aguas meteóricas** como aguas que recientemente han estado en contacto con la atmósfera.

3. AGUAS DE FORMACIÓN

Chavé (1960) considera que las agua de formación son originadas durante el entrapamiento del agua con los sedimentos, la depositación y acumulación de estos. Sin embargo, autores como Hitchon y Friedman (1969) y Collins (1975) indican que estas aguas son el resultado de una mezcla de aguas meteóricas con agua de mar ancestral entrapada en la roca. Es por esto que las aguas formacionales actuales son mezclas de las diferentes aguas marinas iniciales (Moore, 2001).

Las aguas de formación pueden definirse entonces como el producto de una larga y complicada historia geológica de la sedimentación, región e historia de los procesos de concentración subterránea y del metamorfismo de las aguas marinas (White, 1957).

3.1 Composición química del agua de formación

Las aguas formacionales presentan una composición química que incluye componentes iónicos tales como sodio (Na^+), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}), potasio (K^+), manganeso (Mn^{2+}), estroncio (Sr^{2+}), bario (Ba^{2+}) y hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}); aniones como el cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), hidróxido (OH^-), borato (BO_3^{3-}), bromuro (Br^-) y fosfato (PO_4^{3-}). Además, pueden contener nitrógeno, ácidos orgánicos, bacterias sulfato-reductoras, sólidos disueltos y suspendidos, trazas de compuestos de hidrocarburos y gases disueltos, tales como el dióxido de carbono (CO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S) (Abdou *et al.*, 2011)

Generalmente, la composición química suele considerarse como invariable en un acuífero, pero las interacciones agua-medio hacen que se desarrollen procesos dinámicos a diversos ritmos referentes al espacio-tiempo. En consecuencia, una composición química no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y un momento determinado (Morell y Hernández, 2000).

Collins (1975) considera que la dificultad que se presenta en el estudio de las aguas formacionales está sujeta a la continua modificación en cuanto a su composición química se refiere. Propiedades del agua tales como el pH y la concentración iónica, son algunos de los factores que controlan las interacciones entre el agua y la roca. No obstante los cambios producidos en la presión, la profundidad, la temperatura y el tiempo, pueden alterar el equilibrio conduciendo a cambios en la composición de las aguas. Autores como Kisinn y Pakhomov (1967); Collins (1975) y Strarinsky (1983) señalan que procesos como: reacciones de intercambio iónico, precipitación de minerales, mezcla de diferentes tipos de agua, reacciones entre los constituyentes del agua con la materia orgánica y minerales de las rocas, adsorción iónica o molecular, presencia de bacterias y reacciones de óxido-reducción, están interrelacionados e influenciados por estos cuatros factores.

3.2 Clasificación de las aguas de formación

Los sistemas de clasificación para las aguas formacionales están basados en las relaciones de las especies químicas mayoritarias conformadas por el Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Han sido establecidos varios sistemas de clasificación para las aguas formacionales, sin embargo, los más utilizados en el área de investigación hidrogeoquímica son: relación de Sulin, figuras de Stiff y diagrama de Piper.

3.1.1 Relación de Sulin

Establece una clasificación con base a cuatro tipos de aguas; a saber: Na_2SO_4 , NaHCO_3 , MgCl_2 y CaCl_2 .

Las aguas tipo Na_2SO_4 y NaHCO_3 son descritas como **aguas meteóricas** y cumplen con una relación $\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$. Ahora bien, para diferenciar entre las aguas de Na_2SO_4 y NaHCO_3 , dependerá de la relación $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-) / \text{SO}_4^{2-}$, si es mayor que la unidad será del tipo NaHCO_3 , el caso contrario corresponde a Na_2SO_4 (Sulin, 1946). Ambas clases caracterizan zonas geológicas de gran intercambio.

Los tipos de aguas de MgCl_2 y CaCl_2 son clasificadas como **aguas connatas**, y tiene una relación $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$. El exceso de Cl^- en las aguas connatas hace que se asocie con los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , teniendo dos tipos de aguas; a saber: si la razón de $(\text{Cl}^- - \text{Na}^+)/\text{Mg}^{2+} < 1$ el agua pertenece al tipo MgCl_2 , en el caso contrario corresponde al tipo CaCl_2 . Este grupo de agua es favorable a las acumulaciones de hidrocarburos y provienen de aguas marinas y ambientes transicionales (Sulin, 1946).

3.1.2 Figuras de Stiff

Este método gráfico está basado en la relación que existe entre la composición química de las aguas de formación y una figura característica en forma de polígono que permite visualmente identificar el tipo de agua de formación, su comportamiento y tendencia para varios niveles estratigráficos. La elaboración del gráfico puede hacerse en forma cartesiana o logarítmica.

Las concentraciones son expresadas en unidades de mili equivalentes por litros. Los iones positivos Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} se colocan a la izquierda y los iones negativos Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} a la derecha, en líneas horizontales. En ambas escalas, el área a los lados de la línea cero debe ser equivalente. Para completar la figura de Stiff, los valores de concentración de cada especie se unen con líneas rectas para conformar una huella característica (figura 2).

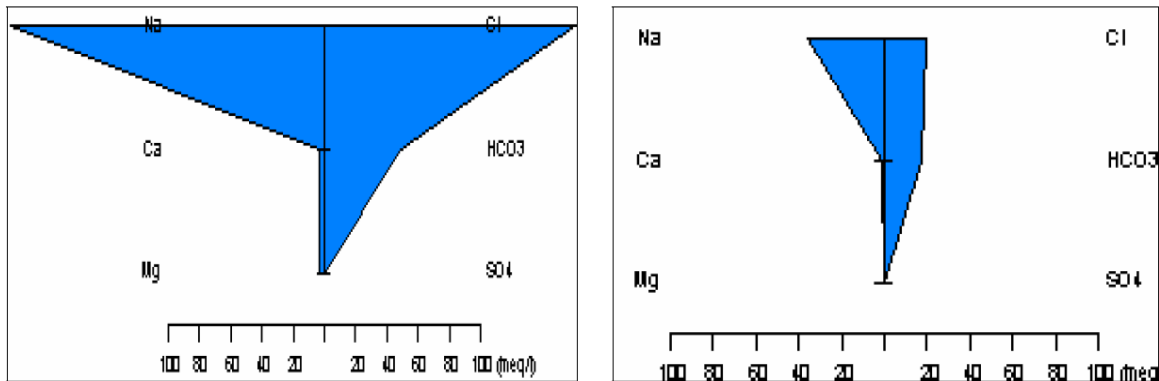


Figura 2. Diagramas de Stiff del agua Connata (izquierda) y Meteórica (derecha), respectivamente (Alves y Yenny, 2007).

3.1.3 Diagrama de Piper

Este diagrama consiste de dos triángulos equiláteros y un rombodeo central, en el cual se representan las concentraciones de los aniones y cationes en porcentaje de mili equivalente por litro (meq/L).

El análisis se realiza por medio de 3 puntos, ubicando los dos primeros en los triángulos de cationes y aniones de acuerdo con la cantidad de las mismas en la muestra. El tercer punto es generado en el rombodeo, mediante la proyección de los puntos de los triángulos por medio de una recta paralela al borde superior del diagrama (figura 3).

El uso de este diagrama permite conocer no solo el tipo de agua y su probable origen, sino también, si un agua es mezcla de dos o más componentes (Custodio y Llamas, 1973).

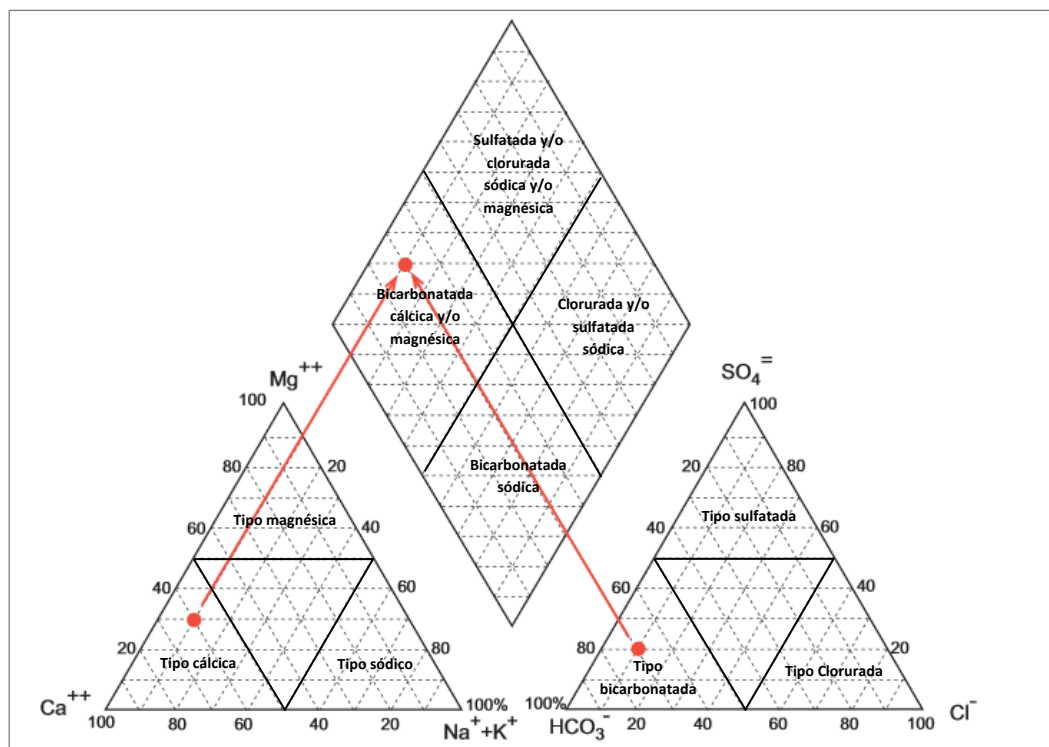


Figura 3. Diagrama de Piper con los distintos grupos de aguas (modificado de Custodio y Llamas, 1973).

3.3. Caracterización de las aguas formacionales en Venezuela

Venezuela cuyas reservas petrolíferas son las mayores a nivel mundial, posee un amplio estudio hidrogeoquímico de sus aguas formacionales, entre los cuales se pueden citar a Vera (2003), quien realizó un estudio hidrogeoquímico de aguas de formación en las arenas O-P y A-P pertenecientes a las formaciones Escandalosa y Gobernador en la Cuenca de Barinas. Para cumplir con el objetivo de su trabajo seleccionó 23 pozos, cuyas aguas les determinó los aniones F^- , Cl^- , SO_4^{2-} y Br^- mediante la técnica de cromatografía iónica; mientras que las especies catiónicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} y los elementos minoritarios y traza B, Al, P, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, Li y Rb, así como el Si expresado como mg/L SiO_2 , fueron determinados por espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

Atendiendo al uso los sistemas de clasificación de Sulin, las figuras de Stiff y diagrama de Piper, Vera (2003) logró identificar la presencia de 3 tipos de aguas de formación, a saber: aguas meteóricas tipo NaHCO_3 , aguas connatas del tipo NaCl y mezcla de aguas meteóricas y connatas. Del mismo modo, mediante diversas relaciones iónicas entre las especies mayoritarias, minoritarias y traza, este autor determinó que los procesos asociados durante la interacción agua-roca son la disolución de sales y las reacciones de intercambio iónico.

Por su parte, Hernández (2005) realizó un estudio hidrogeoquímico de las aguas formacionales de pozos de producción en los Campos Guafita y la Victoria, pertenecientes a la Subcuenca de Apure. La toma de muestra se realizó en 34 pozos de producción, donde simultáneamente fueron medidos los parámetros fisicoquímicos conductividad, pH y alcalinidad total. Mientras en el laboratorio los cationes y aniones mayoritarios, minoritarios y traza fueron cuantificados mediante las técnicas de espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) y de cromatografía de intercambio iónico (IC).

El estudio arrojó que existen dos grupos principales de aguas; a saber: aguas meteóricas dulces del tipo NaHCO_3 , aunque existen algunas del tipo Na_2SO_4 asociadas a la formación Navay y Guafita, mientras que para la Formación Escandalosa se identificaron aguas de formación salobres del tipo connatas de origen marino y tipo CaCl_2 .

Hernández (2005) señala que los factores que controlan la composición química de estas aguas, son la recarga activa de los acuíferos, la litología a través de los procesos de interacción agua-roca y la edad de las formaciones Guafita, Navay y Escandalosa.

Pirela (2007) realizó la toma de muestras de aguas de formación en el Área Ayacucho,

específicamente en el Bloque Ayacucho 7 de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, durante la perforación de 8 pozos estratigráficos con el objetivo de caracterizar el aguas formacionales asociadas al yacimiento. Para alcanzar su objetivo realizó la medición in situ del pH, temperatura y conductividad; mientras que en el laboratorio, realizó la determinación de los cationes y aniones mediante la espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) y cromatografía iónica (IC), respectivamente.

Con base a la utilización de los sistemas de clasificación de Sulin, las figuras de Stiff y el diagrama de Piper, Pierla (2007) señala que en las muestras de aguas predominan la tipo clorurada-sódica en la zona y en menor proporción aguas tipo bicarbonatadas-cloruradas-sódicas. Así mismo, este autor establece que las muestras más someras, correspondientes al pozo MFJ-4E, presentan un origen meteórico; mientras que las muestras más profundas de los pozos MFK-5E y MFJ-4E arrojan indicios de mezcla en su origen.

4. ÁCIDOS ORGANICOS EN AGUAS DE FORMACIÓN

El análisis de un gran número de muestras de aguas de formación ha mostrado que los ácidos carboxílicos son los compuestos orgánicos disueltos en mayor proporción (Carothes y Kharaka, 1978), así mismo, su presencia está bien documentada a través de los diversos estudios realizados por Means y Hubbard (1987) y Barth (1991). El origen de estos compuestos se atribuye comúnmente al producto termal de la maduración de kerogeno, hidropirolisis del petróleo licuado, oxidación mineral o cualquier metabolismo bacteriano de la materia orgánica sedimentaria.

La distribución en concentración más comúnmente determinada en muestras de aguas de formación, indica un predominio del ácido acético con la disminución de la concentración de sus homólogos superiores hasta el octanoico (Barth *et al.*, 1992). Un

grupo pequeño de ácidos dicarboxílicos pueden ser abarcados, sobre todo los de cadena corta, debido a su solubilidad en agua.

Carothes y Kharaka (1978) determinaron que la presencia y concentración de los aniones de ácidos carboxílicos (AAC) en el yacimiento, son controladas principalmente por la temperatura del subsuelo (figura 4) y la edad de las rocas yacimientos. A temperaturas por debajo de 80°C, los procesos de biodegradación transforman los aniones de ácidos carboxílicos en CH_4 y CO_2 ; mientras que en un intervalo de temperatura entre 80 y 130°C, se pueden encontrar aniones de ácido mono y dicarboxílico como formiato, acetato, propionato, oxalato, malonato y glutamato. Cuando se alcanza una temperatura de 130°C los aniones de ácido dicarboxílico se transforman en monocarboxílicos producido por la inestabilidad térmica (Crossey, 1991 y Kharaka y Harnor, 2003)

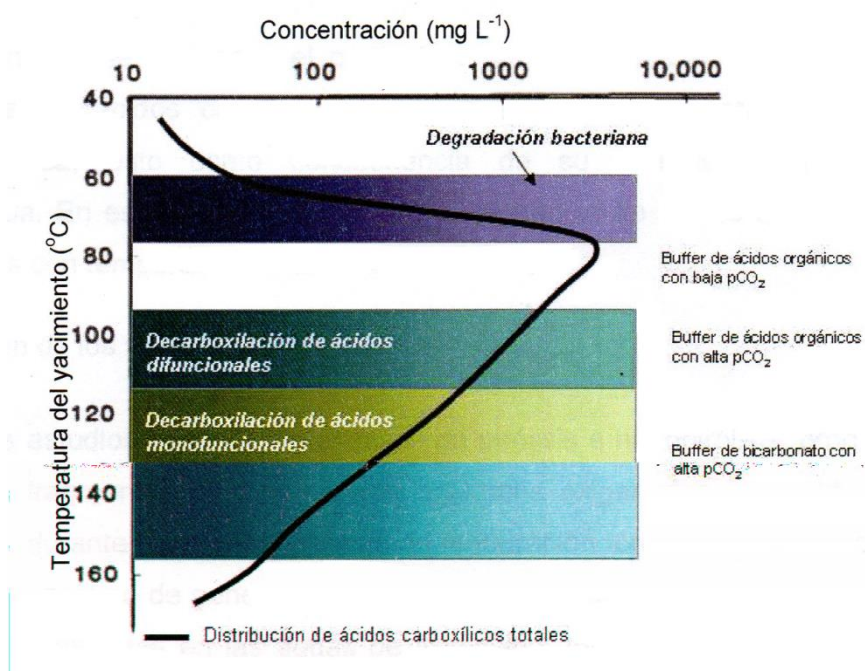


Figura 4. Relación entre la concentración de aniones de ácidos carboxílicos y la temperatura (MacGowan y Surdam, 1988).

Barth (1987 b) postula que la presencia de los aniones de ácidos dicarboxílicos (AADC) en aguas de formación está asociada a la contaminación por los fluidos de perforación. Sin embargo, MacGowan y Surdan (1988, 1990 a) reportaron las mayores concentraciones de AADC para aproximadamente 40 muestras de agua de los pozos petroleros ubicados principalmente en la Cuenca de San Joaquin y Santa Maria, California y en la Cuenca al norte del Golfo de México, con valores de hasta 494 mg/L en oxalato; 2540 mg/L de malonato y 66 mg/L de maleato.

Otros investigadores encontraron que en varios pozos en Coles dique Norte y cercano al campo Paloma, las concentraciones de los aniones de ácidos dicarboxílicos son mucho más bajas, con un total de aproximadamente 200 mg/L (Fisher y Boles, 1990; MacGowan y Surdam, 1990 b; Kharaka *et al.*, 1993). Concentraciones probablemente limitadas por una rápida tasa de descomposición térmica (MacGowan y Surdam, 1988; Crossey, 1991) y la baja solubilidad del oxalato de calcio y malonato de calcio (Kharaka *et al.*, 1986; Harrison y Thyne, 1992).

Esto refleja que existen variaciones y cierta incertidumbre en las concentraciones máximas reportadas de aniones de ácidos dicarboxílicos en aguas de formación, donde el uso de estos valores máximos puede conducir a resultados y conclusiones erróneos, por tanto, cuando un campo no posee disponible las concentraciones de los ácidos mono y di carboxílicos, la conclusión más razonable sobre su posible concentración es a través de la tabla 2, en donde se reportan los valores máximos y los más probables en que pueden estar presentes los ácidos carboxílicos.

Tabla 3. Concentraciones máximas y probables reportadas de aniones ácidos mono y di carboxílico en aguas de formación (Kharaka *et al.*, 2000).

Anión del ácido		Concentración (mg /L)	
IUPAC	Común	Máxima reportada	Probable
Aniones Monocarboxílicos			
Metanoico	Fórmico	¹ 174	10
Etanoico	Acético	² 10.000	5000
Propanoico	Propiónico	¹ 4.400	2000
Butanoico	Butírico	³ 682	500
Pentanoico	Valérico	³ 371	200
Hexanoico	caproico	⁴ 107	100
Aniones Dicarboxílicos			
Etanodioico	Oxálico	¹ 494	10
Propanodioico	Malónico	¹ 2.540	100
Butanodioico	Succínico	⁴ 63	10
Pentanodioico	Glutárico	⁵ 95	10

1, MacGowan and Surdam (1988); 2, Surdam *et al.* (1984); 3, MacGowan and Surdam (1990 a); 4, Kharaka *et al.* (1986); 5, Kharaka *et al.* (2000).

4.1 Determinación de los ácidos carboxílicos en aguas de formación

La cuantificación de los aniones de ácidos carboxílicos (AAC) en aguas formacionales comenzó con el método de la titulación, pero en la práctica donde las concentraciones son altas o se tenían mezclas complejas de estos ácidos, los rendimientos de los resultados volumétrico son irresolubles. En ese sentido, las técnicas empleadas para la cuantificación han evolucionado desde la década de los setenta. Actualmente, se utiliza la espectroscopia de masa con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), cromatografía iónica (IC), la isotacoforesis capilar (CITP) y la electroforesis capilar (CE) (Lewan y Pittman, 1994).

4.1.1 Determinaciones Internacionales

Con la finalidad de determinar cuantitativamente los ácidos carboxílicos volátiles en muestras de aguas producidas en las instalaciones del Mar Norte y muestras de la plataforma continental de Noruega, Barth (1987 a) hace uso de la Isotacoforesis capilar. Una técnica que trabaja con un sistema discontinuo de solución amortiguadora, el cual, los componentes de la muestra viajan entre un ion delantero de mayor movilidad electroforética que la muestra llamado ion líder o inicial, y un ion posterior de menor movilidad llamado ion terminal (Caslavka y Thormann, 2001). La característica de esta técnica es que la trayectoria isotacoforética ocurre entre las bandas produciendo bandas definidas (Castagnino, 1999).

Como consecuencia de la capacidad de separación que posee el método, Barth (1987 a) determinó las concentraciones de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico y benzoico en las muestras de aguas estudiadas, siendo el ácido acético el compuesto en mayor concentración. Los resultados obtenidos por isatacophoresis, muestra curvas de calibración recta con coeficientes de correlación $>0,99$ y niveles de concentración de 0,02 a 20 mM. En función de estos resultados, este autor señala que el alcance del análisis por Isatacforesis es suficiente para obtener información clara de los niveles de concentración de los compuestos más importantes en aplicaciones geoquímicas. También este método de análisis es más rápido, fácil y posee la misma precisión que los métodos alternativos mientras cubre un amplio espectro de compuestos.

Debido al éxito obtenido por Barth (1987 a) en la aplicación de esta metodología, en 1991 realiza un estudio con 22 muestras de aguas de formación, provenientes de diferentes pozos de la plataforma continental de Noruega, su objetivó fue determinar las concentraciones los ácidos orgánicos y los aniones inorgánicos, con la finalidad de establecer una correlación entre las diferentes propiedades de las muestras mediante un análisis estadístico multivariado.

Los análisis presentados por Barth (1991) revelaron que las aguas de formación de plataforma continental de Noruega se encuentra constituida por los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, pentanoico, hexanoico y benzoico; y la concentración de estos ácidos decrece considerablemente con el incremento de la cadena. El ácido acético sigue siendo el compuesto predominante con un intervalo de concentración de 60-100 mg/L.

Por su parte, Toril (1999) realizó la caracterización química de aguas de producción provenientes de cuatro plataformas de producción petrolera del Mar Norte. Las muestras fueron recolectadas durante los periodos de Octubre 1995 y Agosto 1996, siendo analizados los ácidos orgánicos por isotacoforesis capilar siguiendo la metodología de Barth (1987 a).

Los resultados de la caracterización química de los ácidos orgánicos reflejan que las aguas de formación contienen ácido fórmico que oscila entre 26-584 mg/L, ácido propanoico con valores de 36-98 mg/L, ácido butanoico de 22 a 46 mg/L y ácido pentanoico desde 5 hasta 33 mg/L. Los ácidos orgánicos >C6 presentaron valores altos que probablemente están asociados a interferencia de los productos químicos de producción.

Este autor comparó todos los resultados de la caracterización química con otros campos en el sector noruego del Mar Norte, encontrando que las concentraciones de sus muestras están dentro del intervalo de los otros campos. Indicando que una predicción aproximada de la composición química del agua producida con base a la información geográfica o geológica puede ser posible. Toril (1999) concluye en forma general que la caracterización química detallada del agua de producción en cada plataforma, es necesaria para predecir el destino y los efectos de los vertidos de agua producida para el medio marino.

Puesto que la composición química del agua de formación es cercana con la formación de depósitos de petróleo y gas (Collins, 1975) y Li *et al.* (2003) trabajaron sobre las características de los componentes orgánicos en aguas de formación con yacimiento de gas natural en la Cuenca Central Ordos. Las muestras se recolectaron de la Formación Ordovivicio Majiagou en el campo central de gas de la Cuenca de Ordos, las concentraciones de ácidos orgánicos fueron medidas con el método de isatacoforesis capilar inmediatamente después del pretratamiento necesario.

Los resultados indicaron concentraciones de ácidos orgánicos totales desde 9,17 mg/L hasta 94,49 mg/L, siendo más altos que el de las aguas de formación Prémico-Carbonífero. Sin embargo, tiene la misma composición en concentración, donde el ácido acético >> ácido fórmico > ácido propanoico > ácido butanoico.

4.1.2 Determinaciones Nacionales

En Venezuela, las investigaciones en la caracterización de las aguas formacionales referentes a los ácidos orgánicos ha sido escasa. Algunos trabajos que pueden ser citados son el de Carvallo (1984) quién determinó los iones I^- y Br^- , benceno y los ácidos orgánicos totales en las aguas de formación en la Cuenca Oriental de Venezuela, abarcando estatigraficamente los crudos de las Formaciones Oficina y Merecure.

Un factor importante en la selección de las muestras fue un elevado corte de agua. La técnica analítica utilizada para la determinación de los ácidos orgánicos totales fue la potenciometría.

Carvallos (1984) concluyó que los ácidos orgánicos totales se distribuyen en la aguas de formación independientemente de las gravedad API. En donde la presencia de ácidos orgánicos en las aguas de formación asociadas a crudos de mayor y menor de 22 grados API, puede deberse a procesos de biodegradación o remanentes de ácidos

orgánicos que han quedado incorporados en el petróleo durante los distintos procesos de maduración, o bien por la producción de la hidrólisis de compuestos como: acetales, esteres y amidas.

Por su parte, Angulo (2015) determinó los iones formiato, acetato y oxalato como parte del estudio del origen y evolución de aguas asociadas a yacimientos petrolíferos en la Subcuenca Suroriental del Lago de Maracaibo, abarcando estratigráficamente las áreas de Franquera, Moporo y La Ceiba. Para alcanzar su objetivo 15 muestras de agua fueron captadas para las mediciones fisicoquímicas pH y conductividad eléctrica, así mismo, determinaciones de acetato, formiato y oxalato; aniones y cationes mayoritarios y minoritarios y relaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y δD del agua.

La determinación del acetato, formiato y oxalato fue realizado mediante la técnica de cromatografía líquida, empleando un equipo marca DIONEX modelo ICS-3000. Una columna IonPac As184 x 250mm y como fase móvil KOH con gradiente de concentración. Obteniendo que estas aguas contienen formiato y acetato, donde la contribución de los iones orgánicos en la alcalinidad total fue mayor que el aportado por los iones inorgánicos.

5. ELECTROFORESIS CAPILAR (CE)

La electroforesis capilar (CE) es una técnica de separación que se lleva a cabo en un capilar que es rellenado con un medio electroforético o BGE que está sometido bajo la influencia de un campo eléctrico. De acuerdo al tipo de ion que compone la muestra este migrará hacia el electrodo correspondiente. Cuando la carga del ion es positiva, la migración ocurre hacia el electrodo de carga negativa (cátodo); mientras que cuando el ion es de carga negativa, la migración es hacia el electrodo de carga positiva (ánodo). La velocidad en la que migren los iones de la muestra dependerá de las relaciones carga/tamaño, lo que permite la separación (Blanco, 1998).

La figura 5 muestra una representación de los elementos que componen el sistema del CE.

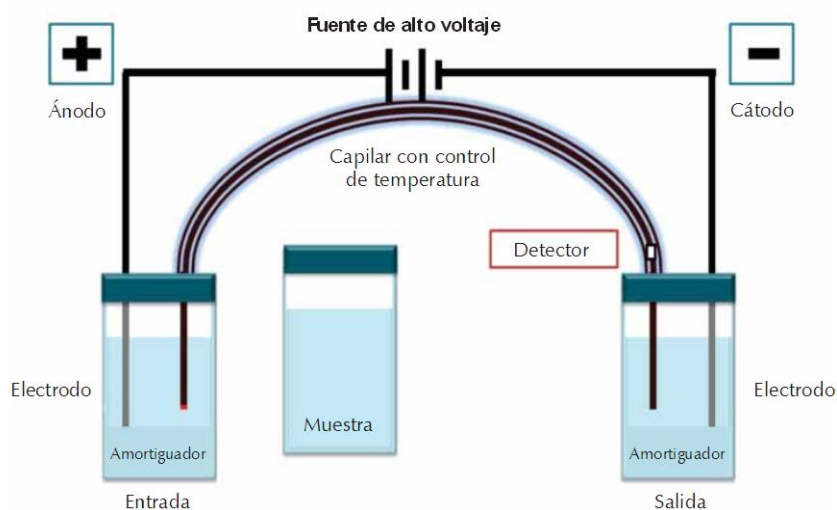


Figura 5. Representación de los elementos del sistema de CE (Chopin, 2012).

La separación por electroforesis se rigen por dos fenómenos que tiene lugar simultáneamente: la electromigración y la electroósmosis.

5.1 Electromigración

Las distintas especies que forman una muestra migrarán a través del medio electroforético a una distinta velocidad. Denominada, velocidad electroforética (v) y se calcula por la siguiente expresión

$$v = \mu_e \cdot E \quad (1)$$

Dónde:

v = velocidad iónica.

μ_e = movilidad electroforética.

E = campo eléctrico.

La diferencia en las velocidades electroforéticas de cada una de la especies es la relación con su carga y tamaño. Así, la movilidad electroforética de cada especie viene dada por

$$\mu_e = \frac{q}{6 \pi \eta r} \quad (2)$$

Dónde:

q = carga del ion.

η = viscosidad de la solución.

r = radio del ion.

v = velocidad del ion.

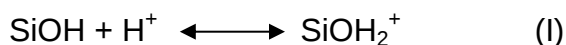
Cuanto mayor es la relación carga/tamaño, mayor será la movilidad electroforética (Blanco, 1998).

5.2 Electroósmosis

La electroósmosis es un fenómeno básico en todos los procesos de separación electroforética, definiéndose como el movimiento relativo de un líquido con respecto a una superficie cargada, bajo la acción de un campo eléctrico. Este movimiento es lo que se conoce con el nombre de flujo electroosmótico (FEO).

Al tratarse de un fenómeno entre dos fases, un sólido y un líquido, la magnitud y dirección del FEO, va a depender de la composición y de la naturaleza de la disolución dentro del capilar (Blanco, 1998).

Cuando se introduce un medio electroforético dentro de un capilar, la superficie interior del mismo adquiere una carga. Esto puede deberse a la ionización o la adsorción de iones de la superficie del capilar. Los capilares de sílice fundida, son lo más ampliamente utilizados en CE por contener grupos silanoles en la superficie (Si-OH₂), que se ionizan dependiendo del pH de la disolución de electrolito que lo rodee De este modo:



En general, los análisis por CE requiere de cargas negativas en las paredes del capilar, la ionización se incrementa haciendo uso de disoluciones básica de KOH o NaOH, antes de introducir el medio electroforético.

Las cargas negativas de los grupos silanol atraen las cargas positivas del medio electroforético, formando una capa inerte de cationes en la pared del capilar, fuertemente unida a estos grupos que se denomina capa fija. Como estos cationes no tienen suficiente densidad para compensar todas las cargas negativas, se adhiere otra capa de cationes que por estar más lejos de los grupos silanol, están menos fuertemente unidas a ellos y constituye la llamada capa móvil. Estas dos capas componen la llamada doble capa difusa de cationes. Cuando se aplica un campo eléctrico, la capa móvil de cationes se ve impulsada hacia el cátodo, causando así, el flujo electroosmótico (Blanco, 1998).

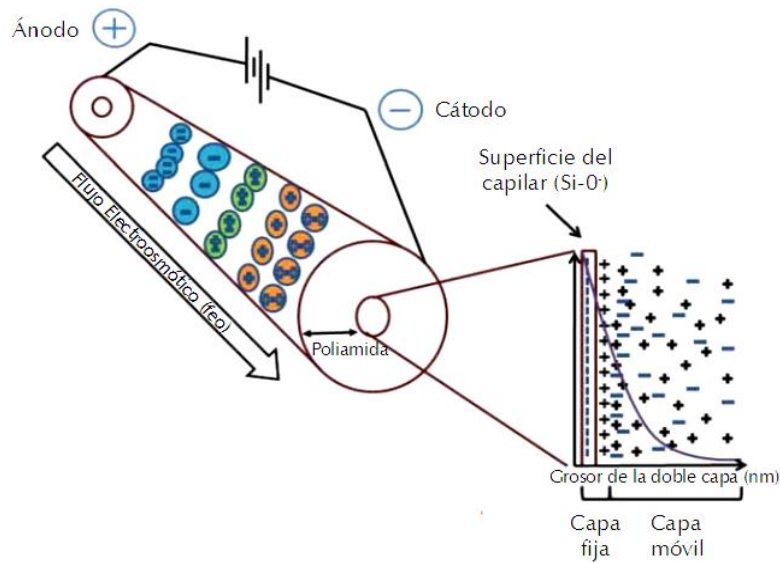


Figura 6. Representación de la doble capa eléctrica (Chopin, 2012).

Debido a la importancia de controlar el FEO, una de las formas más simples de alterarlo es ajustando el pH y la fuerza iónica del BGE o también mediante la adición de disolventes orgánicos al BGE (Fujiwara, 1989).

No solo se puede alterar la magnitud del FEO sino también su sentido. En la electroforesis capilar normal, el orden de elución de las especies de una muestra es:

Cationes- Especies Neutras- Aniones

Cuando únicamente se quiere analizar aniones, es conveniente cambiar el sentido del flujo electroosmótico para que eluyan primero los aniones y el tiempo de separación sea menor, para ello, se cambia la polaridad del campo eléctrico aplicado de tal forma que el detector esté al lado del ánodo y los solutos migren con el FEO, así el orden de elución cambia a ser:

Aniones- Especies Neutras- Cationes

Cuando el cambio de polaridad no es suficiente para cambiar el sentido del FEO, se hace uso de los surfactantes catiónico. Para ello, una amina cuaternaria como sal de aquilamonio se añade al BGE. Las cargas positivas de esta sal se unen a las cargas negativas de la pared del capilar, en donde, las cargas positivas que resultan se atraen a las cargas negativas en exceso del BGE; estos aniones serán atraídos al electrodo positivo, resultado en una modificación del sentido del FEO.

5.3 Características generales de la CE

Hoy en día la CE se ha convertido en una valiosa herramienta para la separación de cationes y aniones inorgánicos y orgánicos, fármacos, aminoácidos y proteínas. Además elimina el problema de la toxicidad y los costos de los solventes de la HPLC. Con la CE se obtienen perfiles más angostos y simétricos, excelente resolución, límites de detección hasta partes por trillón (ppt), mínimo consumo de muestra y reactivos (nano litros) y tiempos de análisis rápidos que oscilan de 5 a 60 minutos; confiriéndole ventajas con respecto a los métodos cromatográficos (Chopin, 2012).

Parte de la versatilidad y eficiencia de esta técnica, se debe a que combina elementos de otras técnicas analíticas; es así como utiliza detectores de alta sensibilidad del tipo UV-vis, fluorescencia inducida por láser y espectrometría de masa como en la HPLC, e igualmente dispone de capilares de sílice fundida como en la cromatografía de gases. Estos capilares están recubiertos externamente con una película de poliamidas que les confiere flexibilidad y los protege de daños mecánicos, además el capilar posee una ventana, por medio de la cual se permite el pasaje de la luz UV de tal manera que la visualización es on-line. El desarrollo de capilares de 75 a 100 cm de longitud y diámetros internos de 50 – 70 – 100 μm , permiten una elevada resolución $N > 200.000$ platos/m (Castino, 1999).

5.4 Análisis de ácidos orgánicos por CE para aplicaciones hidrogeoquímicas

Desde la década de los 90 hasta nuestros días, la CE ha ganado mucha popularidad para el análisis de ácidos orgánicos; sin embargo, estos análisis están bien documentados en la química de los alimentos y en el análisis bioquímico (Tang y Wu, 2007, Azevedo *et al.*, 2014 y Boke *et al.*, 2015), pero aún no ha sido bien adaptada para las aplicaciones hidrogeoquímicas. Por ello, los trabajos referentes al análisis de los ácidos orgánicos en aguas por CE son pocos, algunos de los reportados en la literatura corresponden a aguas residuales, aguas de lluvia y nieve y aguas formacionales.

En aguas de lluvia y nieve Turcat *et al.* (1994) usaron la electroforesis capilar para monitorear las concentraciones de los ácidos orgánicos. Para ello tomaron 14 muestras durante la primavera de 1992 en dos sitios de los Alpes Franceses. La primera cerca de la ciudad de Chambéry y la segunda en una región montañosa a gran altura. Las condiciones operacionales para la determinación de los ácidos orgánicos por CE consistieron, en una temperatura de casete a 35°C, detección directa a 195nm, una inyección electrocinética de la muestra (9 s, 50 μ l), un buffer compuesto por fosfato de sodio con 50 mM bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) a pH 6.

Turcat *et al.* (1994) encontraron la presencia del ácido fórmico, acético, proiónico, butírico, oxálico y benzoico en sus muestras, con concentraciones del orden de 10^{-6} M. Las concentraciones totales determinadas para los cinco ácidos excepto el oxálico variaron de 5 a 10 μ M para el agua de lluvia y de 0,5 a 5 μ M para la nieve. Esto refleja que la abundancia relativa de los ácidos orgánicos difiere entre la nieve y la lluvia, además depende de la temporada, lo que confirma que el ácido fórmico es un trazador biogénico y el ácido acético es un trazador antrópico. Además, Turcat *et al.* (1994) muestran por primera vez, que el ácido butírico es un buen marcador de la actividad bacteriana.

Poco tiempo después, Liu *et al.* (1997) realizaron la separación de los ácidos orgánicos en aguas de formación por electroforesis capilar, estudiando la influencia del pH y las concentraciones del surfactante. Los resultados obtenidos mostraron que la mejor separación de los ácidos puede hacerse con un medio electrolítico de 10 mM de ácido dinitrobenzoico; 0,5 mM de CTAB y 5% de metanol a pH 9. Las separaciones se realizaron en 50 μ m por 50 cm de capilar de sílice fundida a 25°C. Un potencial negativo de 30 kV a una presión de 50 KPa durante 10 s y la detección UV a 254 nm

En muestras de aguas residuales provenientes de Finlandia Pansar-Kallio *et al.* (1997) identificaron mediante CE 9 ácidos orgánicos, a saber: formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, malonato, succinato, ftalato y maleato y siete aniones inorgánicos, estos son cloruro, sulfato, nitrito, nitrato, fluoruro, fosfato y carbonato) por electroforesis capilar. Las condiciones operaciones para dicha determinación consistieron en una detección indirecta de 254 nm, un voltaje negativo de 20 kV, una inyección de muestra hidrodinámica por 30 s, una longitud de capilar de 60 cm y un diámetro interno de 50 μ m. el medio electroforético fue preparado con ácido piridina 2,6-dicarboxílico (PDC) y bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) como modificador de flujo electroosmótico. Para ajustar el pH a 7,8 se usó 0,05 M de NaOH.

Este autor realizó la identificación de los picos individuales de los analitos por adición estándar y obtuvo límites de detección por debajo de 0,5 mg/L para todos los analitos, excepto del ftalato que fue de 1mg/L. Finalmente, concluye que los aniones orgánicos e inorgánicos pueden ser simultáneamente determinados con el método propuesto sin obtener interferencia.

6. PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

Los criterios utilizados para decidir si un determinado método instrumental es o no adecuado para resolver un problema analítico, está expresado en términos numéricos y

se denominan parámetros analíticos. La tabla 3 enumeran dichos criterios cuantitativos (Skoog *et al.*, 2001).

Tabla 4. Criterios numéricos para seleccionar métodos analíticos

Criterio	Parámetro de calidad
Precisión	Desviación estándar absoluta, desviación estándar relativa, coeficiente de variación, varianza
Sesgo	Error absolutos sistemático, error relativo sistemático
Sensibilidad	Sensibilidad de calibración, sensibilidad analítica
Límite de detección	Blanco más tres veces la desviación estándar del blanco
Intervalo de concentración	Concentración entre el límite de cuantificación (LOQ) y el límite de linealidad (LOL)
Robustez	Prueba T-Student

Para un problema analítico dado, los parámetros de calidad permiten reducir la elección de los instrumentos a tan solo unos pocos, entonces la selección entre ellos ya se hace con los criterios cualitativos de velocidad, facilidad y comodidad, habilidad del operador, costos y disponibilidad del equipo.

En este apartado se definen los siete parámetros de calidad indicados en la tabla 3.

6.1 Precisión

Se define como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión indica la medida del error aleatorio, o indeterminado, de un análisis (Skoog *et al.*, 2001).

Los parámetros de calidad de la precisión son la desviación estándar absoluta, la desviación estándar relativa, el coeficiente de variación y la varianza.

- Desviación estándar absoluta

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (3)$$

- Desviación estándar relativa (RSD)

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (4)$$

- Coeficiente de variación

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (5)$$

- Varianza

$$s^2$$

6.2 Sesgo

El sesgo mide el error sistemático o determinado, de un método analítico. El sesgo se define mediante la ecuación

$$sesgo = \mu - x_t \quad (6)$$

Donde μ es la medida de la población de la concentración de un analito en una muestra cuya concentración verdadera es x_t . Para determinar la exactitud hay que analizar uno varios materiales de referencia cuya concentración de analito es conocida (Skoog *et al.*, 2001).

6.3 Sensibilidad

La sensibilidad de un instrumento o de un método es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibrado y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. Entre dos métodos que tengan igual precisión será más sensible aquel cuya curva de calibrado tenga mayor pendiente (Skoog *et al.*, 2001).

La definición cuantitativa de sensibilidad aceptada por la unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es la sensibilidad de calibrado, que se define como la pendiente de la curva de calibrado a la concentración objeto de estudio

$$S = m c + S_{bl} \quad (7)$$

En la que S es la señal de medida, c es la concentración del analito, S_{bl} es la señal instrumental de un blanco y m es la pendiente de la línea recta. La sensibilidad de calibrado como parámetro de calidad tiene el inconveniente de no tener en cuenta la precisión de las medias individuales (Skoog *et al.*, 2001).

Mandel y Stiehler consideraron la necesidad de incluir la precisión en un tratamiento matemático coherente para la sensibilidad y proponen la siguiente definición para la sensibilidad analítica, γ

$$\gamma = m / S_s \quad (8)$$

Aquí, m es de nuevo la pendiente de la curva de calibrado y S_s es la desviación estándar de la medidas.

6.4 Límite de detección

La definición cualitativa más aceptada para el límite de detección es la mínima concentración o la mínima masa de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado.

Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Por lo tanto, a no ser que la señal analítica sea mayor que la del blanco, en un múltiplo k de la variación del blanco debida a erros aleatorios, no será posible detectar con certeza esta señal. Así, al aproximarse al límite de detección, la señal analítica y su desviación estándar se aproxima a la señal del blanco S_{bl} y a su desviación estándar s_{bl} . Por lo tanto la mínima señal analítica distinguible S_m se considera que es igual a la suma de la señal media del blanco más un múltiplo k de la desviación estándar del mismo (Skoog *et al.*, 2001). Esto es,

$$S_m = \bar{S}_{bl} + k s_{bl} \quad (9)$$

Experimentalmente, S_m se puede determinar realizando 20 o 30 medidas del blanco, preferiblemente durante un amplio periodo de tiempo. Los datos se tratan estadísticamente para obtener $\bar{S}_{bl}$ y s_{bl} . Finalmente, la pendiente de la ecuación de sensibilidad de calibrado se utiliza para calcular c_m que se define como el límite de detección y cuya ecuación es:

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (10)$$

Kaiser argumenta que un valor razonable para la constante es $k=3$. Considera que es incorrecto suponer una distribución estrictamente normal de los resultados a partir de las medidas del blanco, y que cuando $k=3$, el nivel de confianza de la detección será de un 95 por 100 en la mayoría de los casos (Skoog *et al.*, 2001).

6.5 Intervalo lineal

La definición de intervalo lineal de un método analítico, que va desde la concentración más pequeña a la que se puede realizar en medidas cuantitativas (límite de cuantificación, LOQ) hasta la concentración a la que la curva de calibrado se desvía de la linealidad (límite de linealidad, LOL). Para las medidas cuantitativas se toma como límite inferior, en general, la que corresponde a diez veces la desviación estándar de las medidas repetidas de un blanco o $10s_{bl}$ (Skoog *et al.*, 2001).

6.6 Robustez

Es la capacidad del método analítico para no ser afectado por pequeños pero deliberados cambios en las condiciones experimentales. El estudio de la robustez del método trata de evaluar cómo la variación aleatoria de las condiciones experimentales repercute en la variabilidad de los resultados obtenidos.

Para evaluar la robustez del método hay que identificar cuáles son los factores experimentales críticos en dicho método y se lleva a cabo un estudio multivariante, mediante el cual es posible conocer cuál de los factores bajo estudio ejerce una influencia más significativa. (Gómez *et al.*, 2010)

ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio está ubicada en la Cuenca Oriental de Venezuela (Figura 7), la cual abarca los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, llegando a extenderse hasta la plataforma Deltana y el Golfo de Paria. Cubre un área de 175.535 Km² y está limitada al sur por el Escudo de Guayana, al norte por la Cordillera del Caribe, al oeste por el Arco de El Baúl y al este se abre hacia el océano Atlántico (González de Juana *et al.*, 1980).



Figura 7. Cuenca Oriental de Venezuela (A Venezuela, 1999).

Topográficamente la Cuenca Oriental es una depresión caracterizada por extensas llanuras y un área de mesas que comprende los Estados Anzoátegui y Monagas. Su superficie abarca 164.000 Km² y 20.000 pies de sedimentos Paleozoicos, Cretácicos y Terciarios entre cadenas montañosas situadas al norte del Escudo de Guayana como límite sur, lo cual la hace la primera en extensión y la segunda en magnitud e importancia entre las cuencas sedimentarias venezolanas (González de Juana *et al.*, 1980).

Por su contenido de recursos de hidrocarburo, es la segunda cuenca en magnitud de América del Sur, solo sobrepasada por la Cuenca del Lago de Maracaibo.

En la Cuenca Oriental de Venezuela se distinguen ocho áreas principales productoras de petróleo; a saber: Área de Guárico, Área Mayor de Anaco, Área Mayor de Oficina, Área Mayor de Temblador, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, Área Mayor de Jusepín, Área de Quiriquire y Área de Pedernales (González de Juana *et al.* , 1980).

La Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” se encuentra dividida en cuatro grandes campos; a saber: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo (Figura 8). La división de Boyacá comprende 10 campos denominados: Las Mercedes, Palacio, Belén, Grico, Dakota, Lechozo, Piragua, Guavinita, Valle y Punzón.

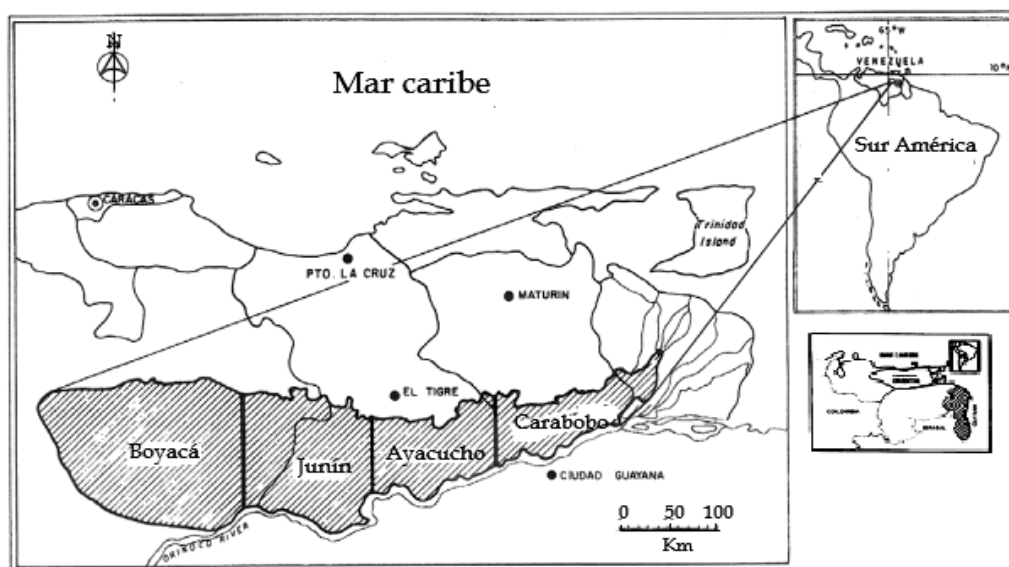


Figura 8. Faja petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” dividida en sus bloques (Audemard y Audemard, 2002).

1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL CAMPO LAS MERCEDES

1.1 Antecedentes del campo

El Campo Las Mercedes fue descubierto por la sociedad anónima petrolera las Mercedes, partiendo de datos de geología de superficie e información sísmica, con la perforación del pozo Mercedes 2, que se inició en Noviembre de 1941.

El Hallazgo de acumulaciones comerciales de petróleo en los grupos de arenisca Terciarias de la Formación Roblecito y La Pascua, inició el desarrollo del campo en diferentes bloques alcanzando su máxima producción en 1952. En 1962 las concesiones de la sociedad anónima petrolera Las Mercedes, Texas Petroleum, Caracas Petroleum y Coro Petroleum, fueron transferidas a la petrolera Las Mercedes y en 1976 se transfirieron a la Nación, bajo la operación de S.A MENEVEN. El campo fue cerrado en Marzo de 1987, cuando habían 23 pozos produciendo por levantamiento artificial por gas (Nieves, 2012).

En 1995 fue adjudicado en la Segunda Ronda a Mosbacher como Convenio de Servicios Operativos, luego a UNION PACIFIC RESOURCES VENEZUELA, S.A., Repsol YPF Venezuela y posteriormente Petrolera Coral, C.A. (COREPLI) hasta Mayo de 2006, cuando son entregados nuevamente a la Nación. En Enero del 2010, PDVSA recibe el control de los 12 Campos que conforman el área de Guárico Occidental, con un (1) campo activo, Las Mercedes (Nieves, 2012).

1.2 Ubicación geográfica

El Campo Las Mercedes está situado al noroeste del Municipio Infante del estado Guárico, entre las poblaciones de Chaguaramas al norte y las Mercedes del Llano al sur y a 42 Km al Oeste de Valle La Pascua (Figura 9). Abarcan un área aproximada de 964,53 Km².

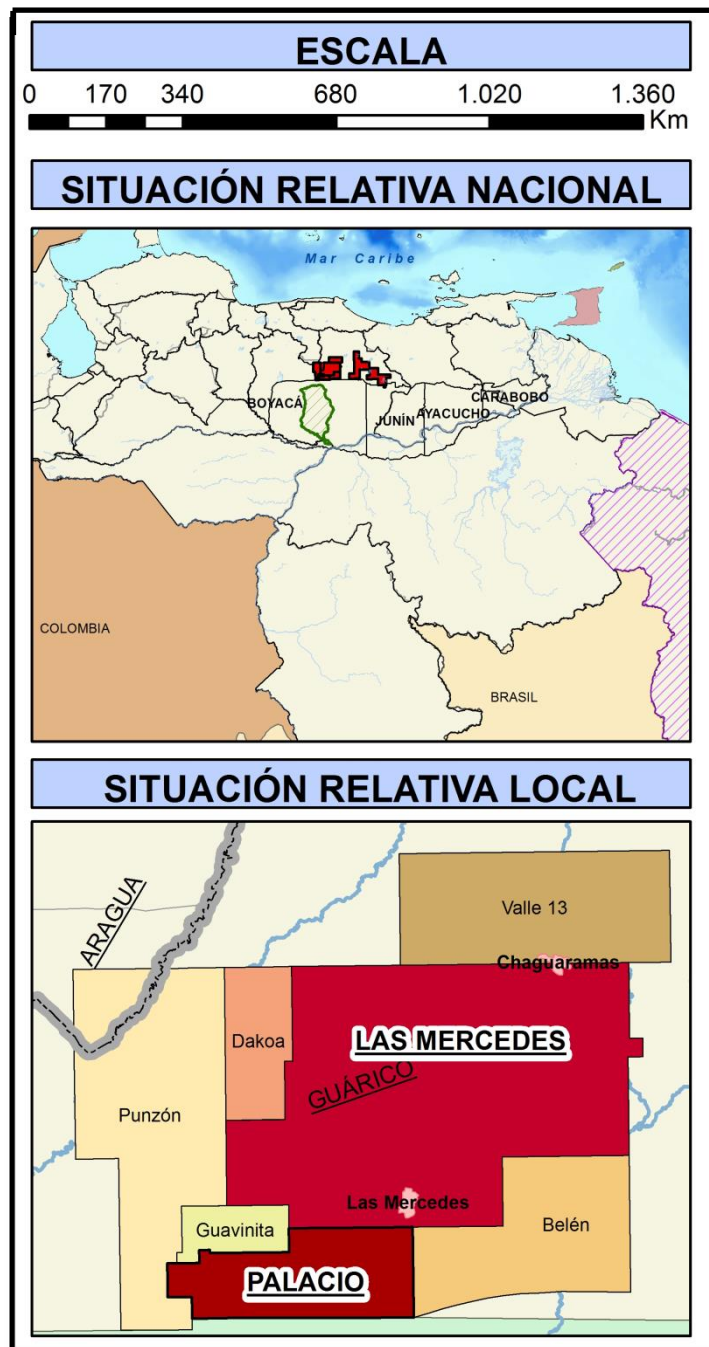


Figura 9. Ubicación Geográfica del Campo las Mercedes

2. ESTRATIGRAFÍA REGIONAL DEL ÁREA

2.1 Formación Chaguaramas

La Formación Chaguaramas de edad Oligocena Tardío - Mioceno Medio, comprende básicamente una secuencia de arenisca-lutita-lignito. En general, la litología de la Formación Chaguaramas, consiste de una alternancia de areniscas, lutitas y lignitos de agua salobre, con desarrollos locales de arcillas de agua fresca y conglomerados de guijarros arcillosos similares a los de la Formación Quiamare (PDVSA- INTEVEP, 2011).

Las arenas medias e inferiores de la Formación Chaguaramas son importantes yacimientos de petróleo y gas y los datos geoquímicos indican que la parte inferior de la formación ha alcanzado madurez termal y puede ser roca generadora de hidrocarburos (PDVSA- INTEVEP, 2011).

2.2 Formación Roblecito

La Formación de Roblecito de edad Eoceno Tardío - Mioceno Temprano, se describe como la continuación de la depositación iniciada por la Formación La Pascua, su aspecto más notable es la persistencia de sus características de electrofacies que reflejan una sedimentación cíclica formada por cientos de ciclos gradacionales hacia arriba desde lutitas limpias a lutitas limosas a limos y, localmente a areniscas de grano muy fino. Las areniscas de la formación constituyen importantes yacimientos de hidrocarburos, tanto gas como petróleo, en la cuenca (PDVSA-INTEVEP, 2011).

2.3 Formación la Pascua

La Formación La Pascua constituye un clástico basal asociado con la transgresión marina sobre una amplia extensión del norte de Venezuela durante la edad del Eoceno

Tardío-Oligoceno. La Pascua se encuentra compuesta con areniscas, lutitas oscuras y algunos lignitos, que se gradan hacia el norte y oeste a lutitas de la facies Robleciolas. Las areniscas de esta formación constituyen significantes yacimientos para petróleos livianos, pesados y gas, en diversas partes de la Subcuenca (PDVSA-INTEVEP, 2011).

2.4 Formación el Tigre

La Formación el Tigre de edad Turoniense-Maastrichtiense es una secuencia variable, irregularmente estratificada, de areniscas y limolitas de grano fino, glauconíticas gris a gris verdoso. La presencia en forma persistente en la región de Guárico de un nivel de calizas ha dado lugar a una división de la formación en tres miembros: Miembro La Cruz, Miembro Infante y Miembro Guavinita (PDVSA-INTEVEP, 2011).

En la figura10 se ilustran la columna estratigráfica del campo las mercedes

Columna Estratigráfica del Campo Las Mercedes											
Epoca	Formación	Grupo	Miembro	Unidad	Descripción Litológica	Espesor	Contactos	Paleoambiente			
Mioceno Temprano	Chaguaramas				Alternancia irregular de arenas, lutitas y lignitos, con arcillas y conglomerados de guijarros arcillosos.	500-890 Mts.	Concordante y transicional con Roblecito	Barras de desembocaduras, depósitos de pantano, bahías interdistributarias			
Oligoceno	Roblecito				Lutitas gris a gris oscuro, medianamente duras, físlas, limosas, no-calcareas, glauconíticas y microfósíleras	460-580 Mts.	Transicional con la Formación La Pascua	Plataforma media, a plataforma externa, con períodos de ambiente de talud			
Eoceno Tardío	La Pascua			LP-A P1 LP-B P2 LP-BB P3 LP-C P4 LP-D P5 LP-E P6 LP-F P7 LP-G P8	Areniscas de color gris a marrón, de grano muy fino a muy grueso, con crecimiento secundario de cristales de cuarzo, cemento calcáreo y síliceo, lentes de lignito son comunes en los intervalos A, B, BB, C y G.	150 Mts.	Discordante angular sobre estratos cretácicos, o pre-cretácicos y transicional con la suprayacente Formación Roblecito.	Barras litorales, depósitos de zona de marea o de playa, con algunas lutitas de lagunas o estuarios			
Coniaciese (Cretácico)	TIGRE	TEMBLADOR	Guavinilla	K-A K-B K-C K-D K-E K-F K-G K-H K-I K-J K-L K-M	Intervalo basal lutítico de intercalaciones de areniscas, lutitas, margas, calizas delgadas y flutitas negras, todas con restos de peces y/o nódulos fosfáticos, por encima la sección es predominantemente arenacea.	45 Mts.	Discordante, de carácter erosional, por debajo de la Formación La Pascua.	Ambiente de plataforma que varia hacia arriba desde plataforma exterior a talud.			
Turoniese (Cretácico)			Infante	K-N	Caliza densa gris a marrón, localmente glauconítica, compacta y fosíífera.	0-20 Mts.		Ambiente marino costero.			
			La Cruz	K-O K-3 K-P K-4 K-Q1 K-5 K-Q2 K-6 K-Q3 K-7 K-R1,2 K-8 K-R3 K-9 K-S0 K-10 K-S5 K-S1 K-11 K-12 K-S2 K-13 K-S3 K-14 K-S3/4 K-11 K-15 K-12 K-16 K-13 K-17 K-14 K-18 K-19	En su parte inferior presenta espesas areniscas lenticulares, caolínicas, intercaladas con cantidades menores de lutitas negras carbonáceas, con fragmentos de moluscos; la parte superior comienza con una Lutita negra con amonites y foraminíferos, seguid	330 Mts	Diacrónico y transicional sobre los sedimentos continentales de la Formación Canoa	Facies predominantemente marinas			
				Aptiano-Albiano (Cretácico)	Canoa			Lutitas y arcillas irregularmente estratificadas, abigarradas, en tonos de gris, verde, rojo, amarillo y morado, con algunas areniscas moleadas	90 Mts.	Discordante sobre carrizal	Fluvial, bajo clima árido y topografía plana.
				Cambriico Temprano	Carrizal			Arcillas verdosas a gris oscuro, ocasionalmente teñidas de rojo, duras y compactas.	1800 Mts.	Erosional.	Ambiente Marino (Nerítico) en aguas someras.

Figura 10. Columna estratigráfica del campo las mercedes (Nieves, 2012)

CAPITULO III. METODOLOGÍA

Con el propósito de realizar una caracterización química de las aguas de formación del Campo Las Mercedes Estado Gúarico, se planteó un esquema de trabajo dividido en tres etapas: Pre-campo, Campo y Laboratorio (figura 11).

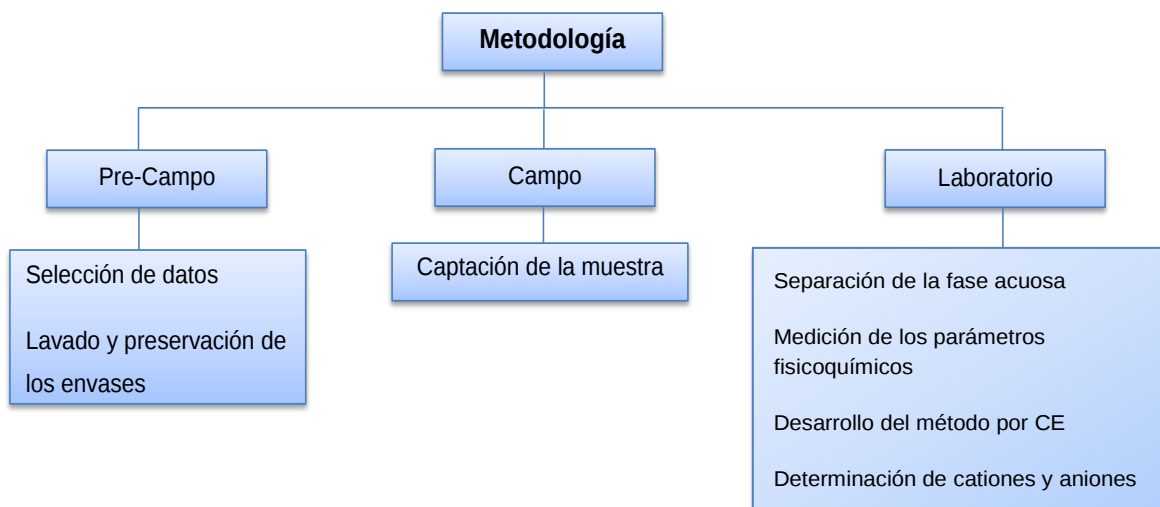


Figura 11. Esquema de la metodología experimental

La etapa de pre-campo estuvo basada en la recopilación de información referida a la zona de campo, basado en estudios previos, revisión de mapas geológicos, estratigráficos y estructurales con consulta de artículos e informes de interés, así mismo el tratamiento previo de los envases y calibrado de equipo para una buena captación de muestra, por su parte, la etapa de campo consistió en el traslado a la zona de estudio, para la captación de la muestras. Finalmente, en la etapa de laboratorio se desarrolló el método para la determinación de ácidos alifáticos a través de la electroforesis capilar (CE); además, la medición de los parámetros fisicoquímicos y la cuantificación de las especies iónicas mayoritarias por medio de las técnicas de espectroscopia de absorción atómica (EAA) y cromatografía iónica (IC).

1. ETAPA DE PRE CAMPO

En esta sección serán detallados los pasos previos para la captación de la muestra.

1.1 Selección de los pozos

Tras evaluar los informes técnicos suministrados por la Lic. Verónica Carmona, sobre los cortes de agua de los pozos del Campo Las Mercedes, se seleccionaron aquellos próximos al 80% o más. La figura 12 ilustra la ubicación espacial de los puntos de muestreo seleccionados.

1.2 Lavado y preservación de los envases

Para el muestreo hidrogeoquímico se usaron envases de vidrio y polietileno con capacidades de 0,5 y 3,79 L, respectivamente.

Siguiendo la metodología propuesta por Angulo (2012), dichos envases fueron lavados con agua y detergente especial para análisis químico (Fisherbrand Sparkleen detergent). Luego, una solución de HNO_3 al 10% v/v fue empleada para remover las trazas de metales que pudieran estar adheridas a las paredes de los recipientes; finalmente, los envases fueron enjuagados por triplicado con agua destilada y desionizada para arrastrar los restos de HNO_3 (10%).

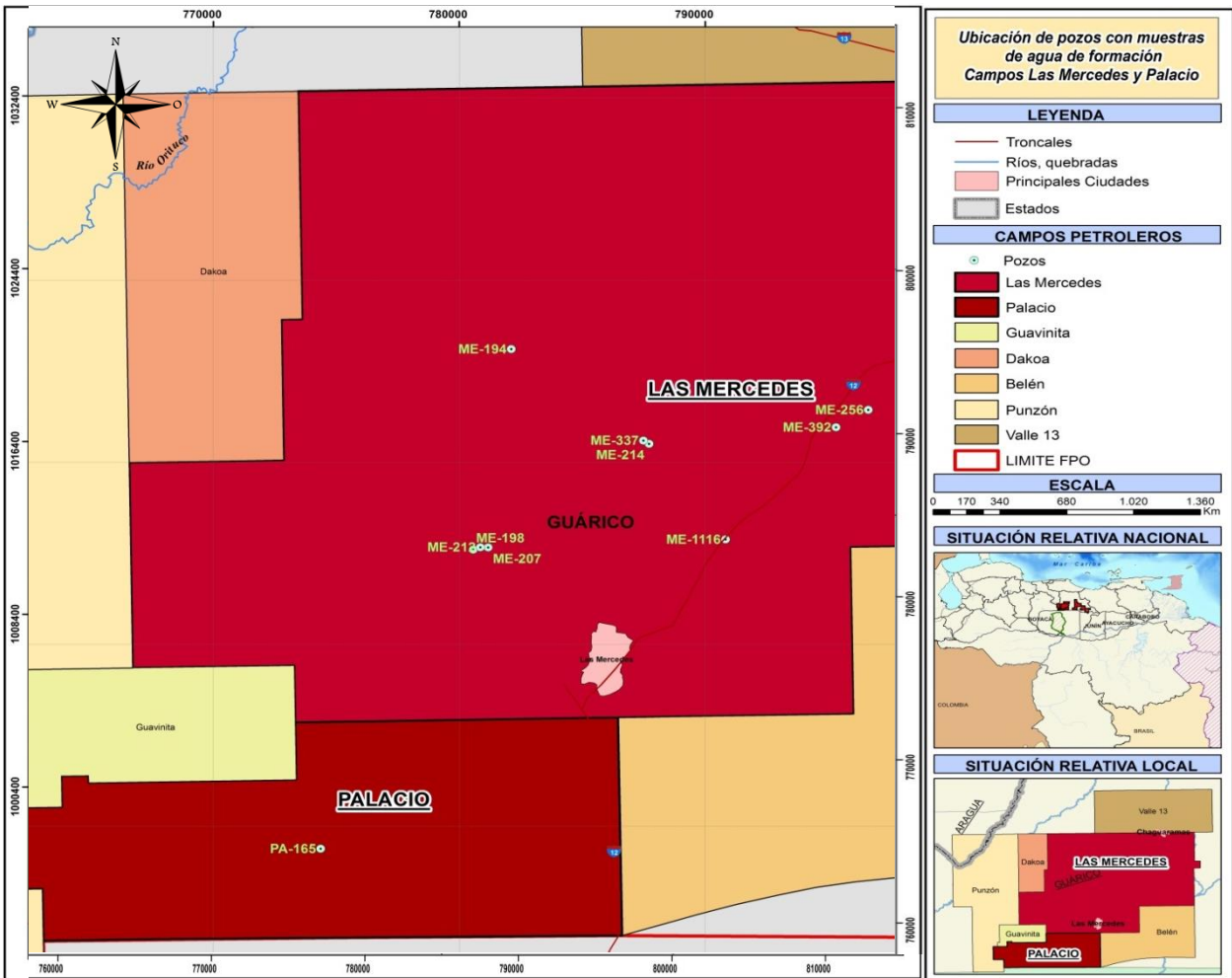


Figura 12. Ubicación espacial de los puntos de muestreo seleccionados.

2. ETAPA DE CAMPO

Las muestras de agua de formación para este estudio, fueron tomadas al norte de la división de Boyacá, específicamente del Campo Las Mercedes, cuyo procesos involucró los pasos que seguidamente se detallan:

2.1 Captación de las muestras

Las muestras fueron captadas por medio de dos métodos diferentes; a saber: primero, haciendo uso de un separador se recolectó por la parte inferior aproximadamente 0,4 L, de agua de formación libre de crudo. Almacenadas en los envases de vidrio (EV), con un previo enjuague de HNO_3 al 10% v/v.

Mientras que, a nivel de cabezal de pozo y dejando drenar el crudo por un lapso aproximado de 1 minuto, se tomó la mezcla agua-crudo. Almacenadas en los envases de polietileno (EP) hasta su máxima capacidad, con la finalidad de recuperar la mayor cantidad de agua en cada una de las muestras.

Para la determinación de las especies catiónicas se utilizó las muestras almacenadas en los EV; mientras que, los aniones y los ácidos carboxílicos de cadena a través de los EP.

El muestreo fue realizado en una semana y la logística en campo fue coordinada por el Lic. Felipe Quintero.

3. ETAPA DE LABORATORIO

Las muestras recolectadas fueron trasladadas al laboratorio de aguas y caracterización molecular, ubicado en las instalaciones de PDVSA-INTEVEP, Los Teques, Estado Miranda.

Llegado a este punto, se procedió a separar y preservar la fase acuosa en cada una de las muestras recolectadas, con el propósito de medir los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica; así mismo, las determinaciones de alcalinidad, aniones de los ácidos carboxílicos por CE y las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- y SO_4^- a través de las técnicas de espectrometría de absorción atómica (EAA) y la cromatografía iónica (IC), respectivamente. La Figura 13 ilustra un esquema seguido en esta etapa experimental.

3.1 Separación de la fase acuosa en las muestras

Las muestras recolectadas se presentaron en dos maneras: libre y sin emulsión, mostrando claramente una sola fase acuosa con elevada turbidez; y formando una emulsión muy estable de agua en crudo, en cuyo caso no se observa la separación de fases.

Las muestras de agua libre fueron separadas de la turbidez a través de la filtración de vacío con membranas de 0,45 μm de poro, luego fueron preservadas a 4°C para los posteriores análisis.

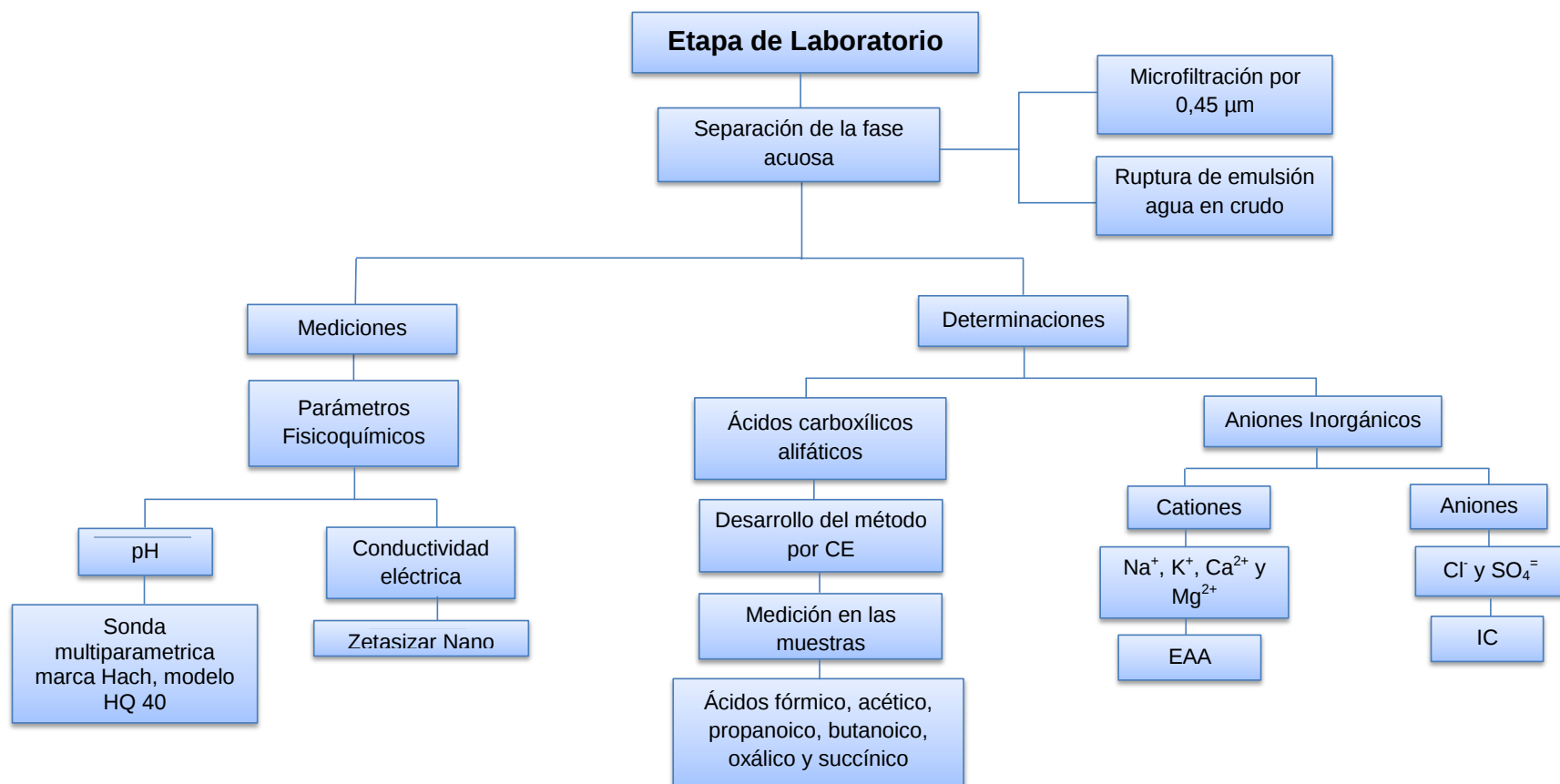


Figura 13. Esquema de la etapa de laboratorio

3.1.1 Ruptura de la emulsión por centrifugación a alta velocidad

Las muestras con emulsión de agua en crudo fueron diluidas con xileno en una relación 1:1, seguido de la adición de 4 gotas del demulsificante F46 y sometidas a centrifugación a 15.000 r.p.m. durante 45 minutos. Luego, fueron trasvasadas a un embudo de separación de 1000 mL de capacidad, donde la solución acuosa fue separada y filtradas a través de membranas de 0,45 μm de poro.

3.2 Determinación de los parámetros fisicoquímicos

La medición de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica, fueron realizadas de forma inmediata una vez obtenida la separación de la fase acuosa.

3.2.1 pH

La medición del pH fue realizada a través de una sonda multiparametrica marca Hach, modelo HQ 40. Para garantizar la calidad de los resultados obtenidos, el equipo fue calibrado previo a cada medida, empleando para esto soluciones tampón estándar de pH 4,01; 7,00 y 10,01 de marca HACH. El análisis requirió de una alícuota de 10 ml de cada una de las muestras.

3.2.2 Conductividad eléctrica

La conductividad fue medida a través del equipo Zetasizer Nano; para ello, 1mL de muestra fue introducida en uno de los puertos de la celda capilar con la ayuda de una jeringa, chequeando que no quedaran burbujas. Una vez ingresada la muestra, se tapó ambos puertos de dicha celda introduciéndola en el porta muestra del equipo. Los datos fueron suministrados a través del software Malvern Zetasizer.

3.3 Alcalinidad

La determinación de la alcalinidad fue realizada por la valoración de 10 mL de muestra con una disolución estándar de H_2SO_4 2N, a través de un titulador automático Titronic basic. Como indicadores se utilizaron fenolftaleína y verde de bromocresol marca Hach.

3.4 Desarrollo del método para la determinación de los ácidos carboxílicos de cadena corta.

Para determinar los ácidos carboxílicos de cadena corta en las aguas de formación fue necesario conocer la instrumentación, realizar la preparación de disoluciones, estudiar los medios de separación y determinar el modo de detección, con el propósito de desarrollar el método. En este sentido, a continuación se detallan las etapas seguidas para esta determinación.

3.4.1 Instrumentación

Los ensayos fueron realizados a través de un equipo de electroforesis capilar (CE) modelo 7100 Agilent Technologies, equipado con un detector de espectrofotometría de absorción ultravioleta-vis (UV-vis) con arreglo de diodos (DAD), control de temperatura de cassette por aire y capilares de sílice fundida. La adquisición y tratamiento de datos se suministraron por el software HP ChemStation.

3.4.2 Preparación de disoluciones

Para seleccionar las condiciones más favorable de separación de los ácidos carboxílicos a través de la CE, se empleó una mezcla sintética compuesta por los

ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico (mezcla ACC). Dicha mezcla se preparó a partir de la dilución de los correspondientes patrones comerciales sólidos o líquidos de grado reactivo analítico, a una concentración final de 100 mg/L en agua doblemente desionizada.

En cuanto a la identificación de los picos en el electroferograma, se prepararon soluciones madres de los compuestos individuales por dilución a partir de una concentración de 1000 mg/L en agua doblemente desionizada.

Todas las disoluciones se almacenaron en viales de vidrio conservándose a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones la mezcla ACC y las disoluciones stock permanecieron estables durante 7 y 10 días, respectivamente.

3.4.3 Medio de separación

El proceso de separación es realizado en un medio electroforético (BGE), el cual se define como una disolución tampón que actúa como conductor de la corriente eléctrica que afecta directamente el tiempo de migración y la separación entre los compuestos (Blanco, 1998). Tang y Wu (2007) señalan que es necesario proporcionar un elevado flujo electroosmótico (FEO) en condiciones básicas, para una elevada velocidad de separación. En este sentido la separación de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico fueron realizadas haciendo uso de una solución amortiguadora de 10 mM de fosfato a pH 8,86 (Turcat *et al.*, 1994) y dos soluciones electrolíticas compuestas por

1. 20mM NaOH + 20mM H₃BO₃ a pH 8,86 (Tang y Wu, 2007). Ajustando el pH con una disolución de H₃BO₃ al 1M.

2. 10mM ácido dinitrobenzoico a pH 11,2 (Liu *et al*, 1996). Ajustando el pH con disoluciones de NaOH de 1 y 0,1 M.

3.4.3 Surfactante

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) fue el surfactante empleado como inversor del FEO para la determinación de aniones por CE, debido a la interacción electroestática entre la carga positiva del surfactante y la carga negativa de la pared del capilar.

Las concentraciones de CTAB añadidas como aditivo al medio electroforético fueron de 10 mM para solución amortiguadora de fosfato y al medio electroforético compuesto por NaOH + H₃BO₃ y 0,5 mM para el BGE de ácido dinitrobenzoico.

3.4.4 Modo de detección

Los ácidos orgánicos tienen bajas capacidades de absorción en la radiación ultravioleta visible a causa de la falta de cromóforos en su estructura, lo que hace difícil la identificación de ellos a través de la medición UV directa (Hjertén *et al.*, 1987). Por consiguiente, la detección se llevó a cabo midiendo la absorción UV indirecta, realizando un barrido de longitud de onda para cada uno de los analitos desde 190 hasta 400 nm a un paso de 2 nm, con la finalidad de determinar el máximo de absorción haciendo uso de espectros en 3D.

3.5 Determinación en las muestra de los ácidos carboxílicos de cadena corta

Tras estudiar y seleccionar las condiciones más favorables para la separación de los ácidos carboxílicos a través de la mezcla ACC por CE, se procedió a la determinación en las muestras.

3.5.1 Preservación de los analitos en las muestras

Las aguas formacionales no son en modo alguno invulnerables a la contaminación microbiológica, para evitar la pérdida de los analitos por acción de las bacterias, se utilizó cloroformo como agente biosida en una relación de 0,7 mL/L muestra (Turcat *et al.*, 1994).

3.5.2 Pretratamiento

Frecuentemente las aguas formacionales presentan concentraciones de los iones Na^+ y Cl^- que superan los 1000 mg/L. Teniendo en cuenta las dimensiones del diámetro interno del capilar en la electroforesis, que va en orden de los micrómetros, se diseñó un pretratamiento basado en la remoción de estos iones, para evitar la obstrucción del capilar. Para ello, fue utilizada una mezcla sintética de 8000 mg/L en Na^+ y Cl^- , 500 mg/L de ácido acético y 100 mg/L en ácido oxálico y fórmico (mezcla IO).

La sustracción de los iones Na^+ fue realizado mediante un intercambio iónico, usando para ello una resina catiónica fuerte con grupos funcionales de ácido sulfónico, unidos a un copolímero de estireno-divinilbencen (resina Dowex 50W-X8, de 50- 100 mesh). 7,5 gr de resina fue previamente lavada con agua desionizada y secada a una temperatura de 40°C antes de adicionarla con 25 mL de mezcla IO, durante 3 horas en agitación continúa.

Para la remoción de los aniones Cl^- se utilizaron cartuchos de plata, marca Alltech IC-Ag Plus, tomando 10 mL de muestra sin Na^+ y haciéndola pasar a través del cartucho, descartando los dos primeros mililitros.

Cabe destacar, que estos cartuchos son específicos para la sustracción de halógenos ya que forman sales halogenadas de plata. Además, están compuestos por una resina de estireno con divinilbenceno con un contra ion de plata, un límite de exclusión de peso molecular de 1000 Dalton y una capacidad de 2,0 meq/L (Alltech, 2009).

3.5.3 Determinación por electroforesis capilar

Las condiciones finales para la determinación de los ácidos carboxílicos en aguas de formación a través de la CE, se establecieron mediante el empleo de un capilar de sílice fundida con dimensiones de 40 cm de longitud total y 50 μm de diámetro interno, un medio electroforético compuesto por 10mM de ácido dinitrobenzoico + 5% en metanol y 0,5 mM bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante.

La activación de la superficie del capilar consistió de un lavado de NaOH al 1 M durante 300 s y 300 s con agua desionizada. Para el relleno del capilar se dejó por 300 s el medio electroforético (Agilent Technologies, 2010 a).

Las muestras fueron inyectadas usando presión hidrodinámica a 50 mbar por 10 s como tiempo de inyección, un voltaje negativo de 23 Kv, 150 μA de corriente y una potencia de 6 Watts. El tiempo de análisis fue 4,50 min, se debe destacar que entre cada análisis el relleno del capilar fue sustituido durante 120 s y la solución electrolítica fue remplazada de los viales cada 4 corridas.

3.6 Determinación de cationes y aniones

La determinación de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en las aguas de formación, comenzó con la toma de 25 mL de muestra previamente filtrada a través de membranas de 0,45 μm marca Whatman, seguido de su acidificación con 1 mL HNO_3 al 65% para la obtención de un pH 2 y así evitar la precipitación de algunas especies en solución como la de metales en los envases. Posteriormente, todas muestras se mantuvieron en refrigeración a 4°C, hasta la realización de los análisis por medio de un equipo de espectrometría de absorción atómica (EAA), modelo Perkin Elmer Precisely AAnalyst 200.

Para la determinación de los cationes Na^+ , K^+ y Mg^{2+} se utilizó una mezcla de aire-acetileno, mientras que para el Ca^{2+} , una mezcla óxido nitroso-acetileno. A través del uso de curvas de calibración de cada elemento la cuantificación fue realizada (anexo I).

Los aniones Cl^- y SO_4^{2-} , se determinaron a partir de 50 mL de muestra previamente filtrada por membranas de poro de 0,45 μm marca Whatman mediante la técnica de Cromatografía Iónica (IC), empleando un equipo marca DIONEX, modelo ICS-3000, una columna IonPac AS 184 x 250 mm y como fase móvil KOH, con gradiente de concentración.

CAPITULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este apartado son expuestos los resultados obtenidos en la etapa de laboratorio; así mismo las discusiones son presentadas en cinco secciones, a saber: se comienza con el desarrollo del método para la determinación de los ácidos alifáticos, mediante la aplicación de la técnica de electroforesis capilar (CE), donde la influencia del voltaje, la concentración del surfactante y los medio electroforéticos son discutidos; luego son mostrados los parámetros de calidad de la técnica; seguidamente son presentados los resultados obtenidos en las muestras con el método seleccionado. Por otro lado se da a conocer la composición química de las aguas formacionales; y finalmente, la clasificación de las aguas a través de los métodos convencionales como la figuras de Stiff, el diagrama de Piper y la relación de Sulin.

1. DESARROLLO DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADENA CORTA, A TRAVÉS DE LA ELECTROFORESIS CAPILAR

El objeto de cualquier método analítico es la medida de una variable que se puede relacionar con la concentración de la especie a determinar en la muestra original.

En este sentido, la electroforesis es una técnica de separación no cromatográfica, donde las sustancias a analizar son determinadas por medio de espectrofotómetros UV-vis. Considerando entonces la ley de Beer-Lambert, la absorbancia de un analito en una solución es directamente proporcional a la concentración de ese analito en esa solución (Skoog *et al.*, 2001).

Por otro lado, la separación y determinación de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico por CE, involucró el establecimiento de 3 condiciones experimentales, diferenciados en cambios del medio electroforético, voltaje y concentración del surfactante para la optimización del flujo electroosmótico (FEO). A continuación, son detalladas cada una de los resultados expresados en forma de método.

1.1 Primer método

Una de las etapas básicas para la separación por CE, es la selección del medio electroforético (BGE) dado que, conforma una de las variables en la optimización del FEO y su estabilidad requiere de soluciones amortiguadoras (buffer) que mantengan el pH constante (Castagino, 1999). Los buffer polibásicos como el fosfato, es uno de los compuestos químicos habituales que constituyen el BGE, debido a su buena capacidad tamponante.

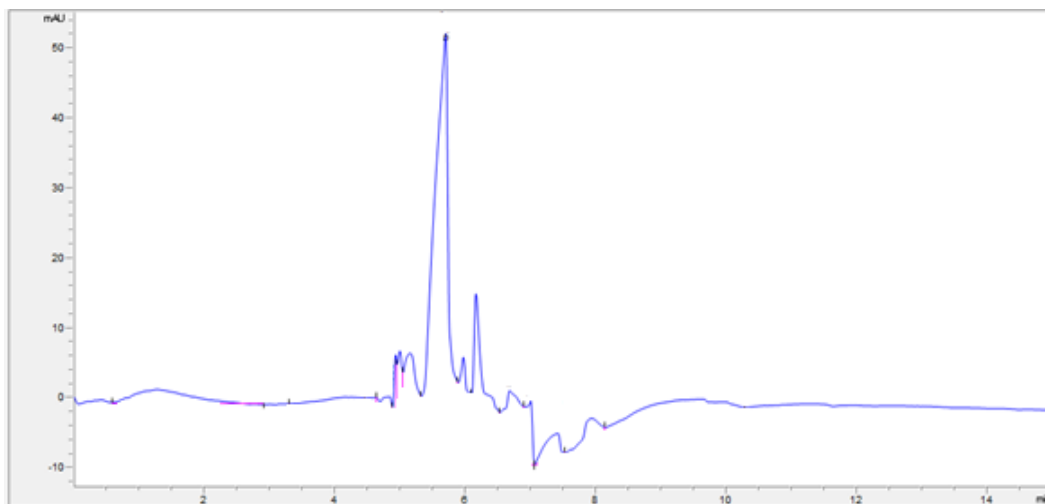
El sentido del FEO es otro parámetro clave para la separación de aniones por CE. Sustancias como los surfactantes, se utilizan como aditivo en el BGE para modificar el sentido del FEO.

En este sentido, la tabla 5 detalla las condiciones químicas usadas en este primer método

Tabla 5. Condiciones químicas del primer método (Turcat *et al.*, 1994)

Condiciones químicas	
Medio electroforético (BGE)	Buffer de 10 mM de fosfato
pH	8,86
Concentración del surfactante	10 mM de Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

Trabajando con la tabla 5 y las condiciones electroforéticas de Turcat *et al.* (1994), se obtuvo el electroferograma mostrado en la figura 14 haciendo uso de la mezcla ACC.



Condiciones electroforéticas: voltaje -25Kv, capilar 50 cm x 50 μ m, temperatura 25°C e inyección 50mbar x 4s

Figura 14. Electroferograma del primer metodo

Es evidente que bajo los medios de análisis descritos, no se obtuvo una de separación satisfactoria e incluso algunos picos son confusos y están mal resueltos. Castagino (1999) señala que una separación electroforética obtenida como la figura 14, está asociado a pH elevados en el BGE; en consecuencia el FEO posee una elevada velocidad en la elución de los analitos, antes de ser separados.

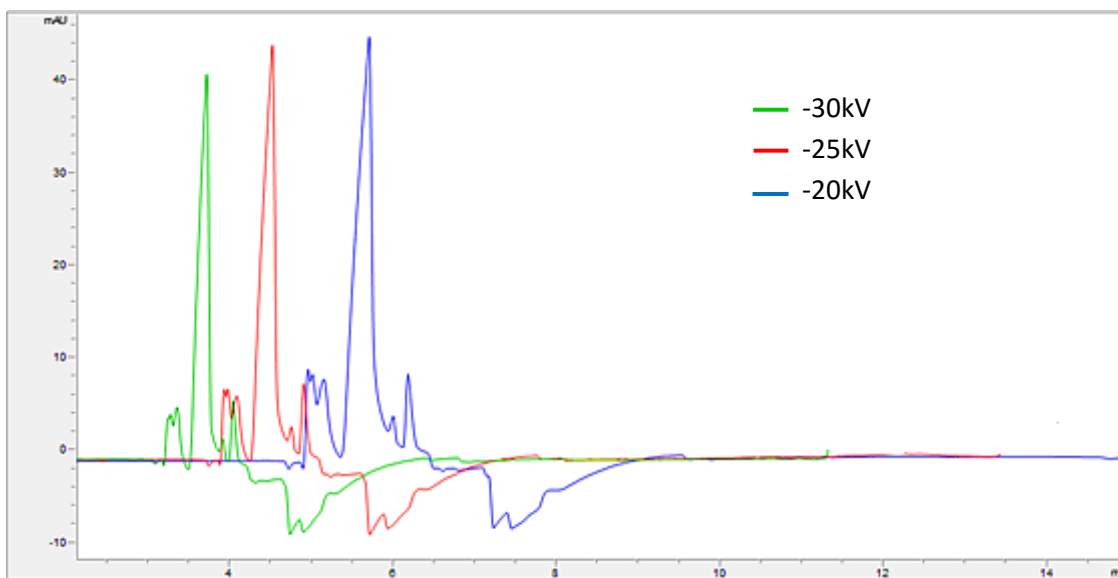
Básicamente, el control del FEO requiere modificar la carga de la pared del capilar. El pH es el modo más eficaz de variar la velocidad del FEO, pero también afecta la carga del analito y por la tanto su movilidad. De acuerdo con Blanco (1998) la movilidad efectiva de un analito dependerá de la relación del pK y del pH del BGE.

En el caso para la determinación de mezclas de ácidos, el pH debe ser mayor que el pKa del ácido de mayor valor + 2 unidades, dado que todos los compuestos de la muestras se encontrará totalmente ionizado en el BGE. En este orden de ideas, el ácido succínico posee el mayor pKa de los ácidos a estudiar, con valor de un 5,64 (Skoog *et al.*, 2001) al sumarle dos unidades se tendrá un valor de 7,64; en consecuencia bajo estas condiciones químicas, disminuir el pH del BGE, no ejercerá ningún efecto sobre una mejor separación en la figura 14 en vista de que afectaría la carga de los analitos.

En la búsqueda de una mejor separación, el efecto del voltaje y la concentración del surfactante fueron estudiadas. Seguidamente son detallados los cambios realizados.

1.1.2 Influencia del voltaje

Se aplicó voltajes de -20, -25 y -30 kV, bajo las mismas condiciones químicas de la tabla 5, lo que permitió obtener el electroferograma de la figura 15.



Condiciones electroforeticas: voltaje -25Kv, capilar 50 cm x 50 μ m, temperatura 25°C e inyeccion 50mbar x 4s (Turcat *et al.*, 1994) Figura 15. Influencia del voltaje en la separación

Como puede apreciarse, cuanto mayor es el voltaje aplicado mayor es la velocidad de migración de los analitos a través del capilar, lo cual disminuye el tiempo total del análisis, sin mejorar la separación. Para entender mejor el resultado de la figura 15 se puede hacer referencia, al tiempo que tarda un soluto en moverse desde el principio del capilar hasta la ventada del detector (ecuación 12)

$$t_m = \frac{L_T}{v} \quad (12)$$

Donde L_T la longitud total del capilar y v es la velocidad iónica que está relacionada con la movilidad electroforética por la expresión 13

$$v = \mu_e \cdot E \quad (13)$$

A su vez, el campo eléctrico está relacionado con el voltaje por la expresión 14

$$E = \frac{V}{L_T} \quad (14)$$

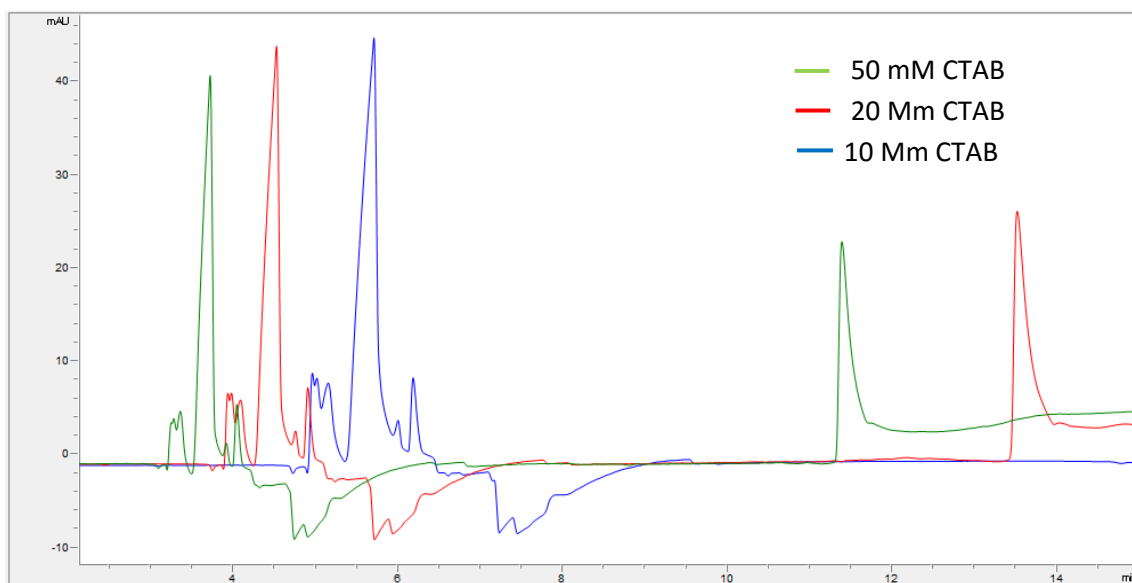
Sustituyendo las expresiones 2 y 3 en la 1, resulta la ecuación 15

$$t_m = \frac{L_T^2}{\mu_e V} \quad (15)$$

De esta ecuación se deduce, que cuanto mayor sea el voltaje eléctrico aplicado, menor será el tiempo de migración de las sustancias a través del capilar (Blanco, 1998).

1.1.3 Influencia de la concentración del surfactante

Para estudiar el incremento de la concentración del surfactante en el BGE, fueron añadidas cantidades de 20 y 50 Mm de CTAB, trabajando bajo las mismas condiciones de electroforesis de Turcat *et al.* (1994), obteniendo el electroferograma mostrado en la figura 16.



Condiciones electroforéticas: voltaje -25Kv, capilar 50 cm x 50 μ m, temperatura 25°C e inyección 50mbar x 4s (Turcat, *et al.*, 1994)

Figura 16. Variación de la concentración del surfactante

En este caso, el incremento en la concentración del surfactante solo produjo un aumento en el FEO; en otras palabras, la velocidad electroforética de los analitos incrementó en forma proporcional a la concentración del surfactante, esto sin mejorar la separación.

Por consiguiente, el desafío para la separación de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico mediante la aplicación de la electroforesis capilar, es la selección de las condiciones químicas del medio electroforético (BGE), dado que las variaciones en voltaje y concentración del surfactante solo afectan el tiempo total de análisis.

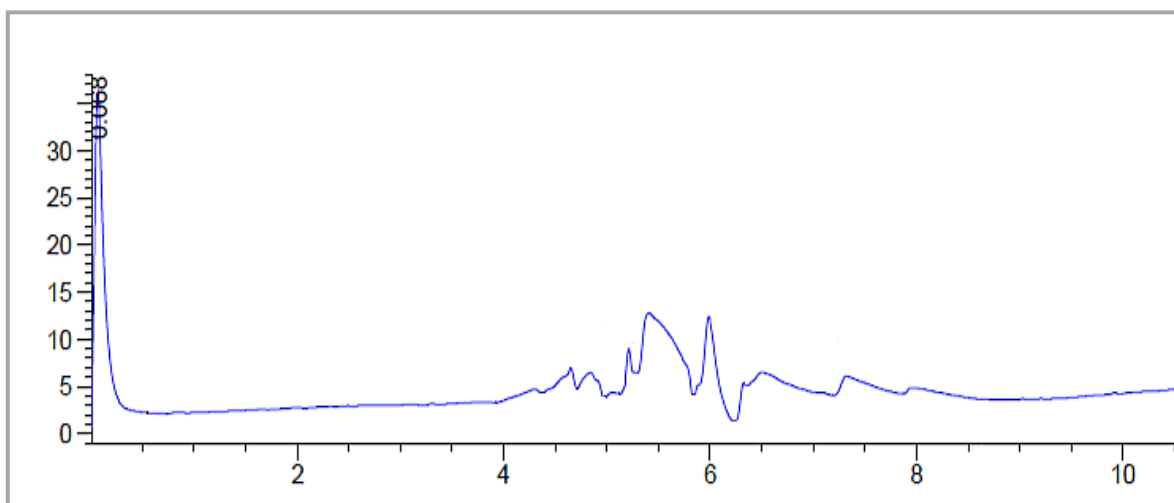
1.2 Segundo método

La selección del medio electroforético, estuvo basado en lo expuesto por Tang y Wu (2007), donde mejores separaciones se obtienen cuando el FEO y el vector de la electroforesis están en la misma dirección. Considerando esta afirmación, el segundo método posee como medio electroforético una base fuerte como el NaOH y un ácido débil como el H_3BO_3 . La tabla 6 indica las condiciones químicas usadas.

Tabla 6. Condiciones químicas del segundo método (Tang y Wu, 2007)

Condiciones químicas	
Medio electroforético (BGE)	20mM NaOH + 20mM H_3BO_3
pH	8,86
Concentración del surfactante	10 mM de Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

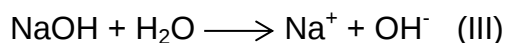
Atendiendo a las condiciones mostradas en la tabla 6 y bajo las condiciones electroforéticas propuestas por Tang y Wu (2007) haciendo uso de la mezcla ACC se obtuvo el electroferograma de la figura 17.



Condiciones electroforéticas: voltaje -20Kv, capilar 56 cm x 50 μm , temperatura 25°C e inyección 50mbar x 4s (Tang y Wu, 2007)

Figura 17. Electroferograma de mezcla AAC bajo las condiciones del segundo método

Con estas condiciones de análisis, la separación no fue satisfactoria. Teniendo en cuenta que el medio electroforético afecta directamente la separación de los compuestos, quizás el resultado de la figura 17 esté asociado al uso de una base fuerte como NaOH en el BGE. Dado que esta base en contacto con agua se disocia completamente produciendo OH⁻ (Harris, 2003).



Esto provee un exceso de cargas negativas dentro del capilar, que en conjunto con la aplicación de un voltaje negativo, la magnitud del FEO es muy elevada, en consecuencia la elución de los analitos ocurre antes de ser separados.

En este método, cambios en el voltaje y concentración del surfactante no fueron probados, considerando que ambas variables sólo producen cambios en el tiempo de análisis, sin mejorar la separación.

1.3 Tercer método

El uso de cromóforo como los benzoatos, cromatos, ftalato y ácido piridina 2,6 dicarboxílico (PyDC) en el medio electroforético han demostrado ser útil, en la determinación de los ácidos orgánicos alifáticos a través de la electroforesis capilar (Li *et al.*, 2003). La tabla 7 presenta las condiciones químicas y electroforéticas utilizadas en este método.

Tabla 7. Condiciones del tercer método

Condiciones químicas	
Medio electroforético (BGE)	10mM ácido dinitrobenzoico
pH	11,2
Concentración del surfactante	0,5 mM Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
Condiciones de electroforesis (Liu et al, 1996)	
Voltaje	-20 kV
Dimensiones del capilar	56 cm de longitud y 50 µm de diámetro interno
Temperatura de casete	25°C
Longitud de onda	254 nm
Inyección	50 mbar por 10 segundos

El ácido dinitrobenzoico (figura 18) es el cromóforo que compone el medio electroforético de este método. Una de las condiciones que Buchberger *et al.* (1994) remarcen a la hora de escoger el constituyente químico del BGE, es que su movilidad sea similar a la de los analitos a separar, para que los picos a obtener sean lo más simétricos posible.

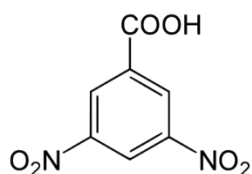
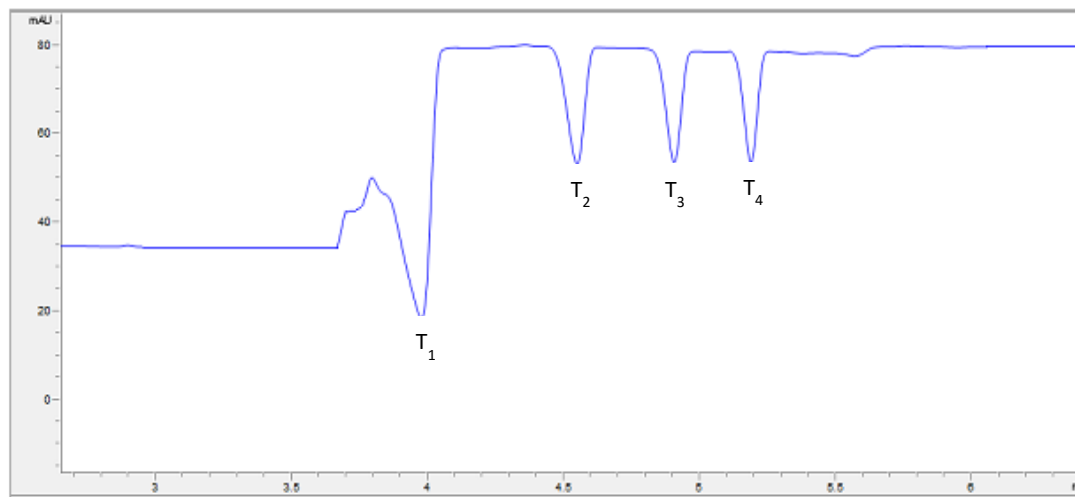


Figura 18. Estructura del ácido dinitrobenzoico (Commons, 2014)

Azevedo *et al.* (2014) determinan que la movilidad efectiva del ácido dinitrobenzoico es de -23 TU y la movilidad de ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico es similar a este, con una aproximación de -21 TU. Esto justifica la selección del ácido dinitrobenzoico como constituyente del BGE.

Aplicando las condiciones de análisis de la tabla 7 y trabajando con la mezcla ACC, se obtuvo el electroferograma de la figura 19. Nótese la presencia de 4 picos con una estimable intensidad y una buena resolución, lo que parece confirmar el beneficio de utilizar algún cromóforo en el BGE, en vez de compuestos de naturaleza inorgánica.



T₁: 3,975 min; T₂: 4,549 min; T₃: 4,905 min; T₄: 5,187 min

Figura 19. Electroferograma del tercer método

La ventaja de utilizar un cromóforo como constituyente del BGE, es la alta intensidad de absorbancia UV-vis que posee (figura 20) de esta manera, actúa como ion vigilante ante la detección de cualquier compuesto que posea una baja absorbancia, provocando un cambio negativo en la intensidad del BGE resultando en la obtención de picos invertidos como los de la figura 18, esto se conoce como detección indirecta (Agilent Technologies, 2010 b)

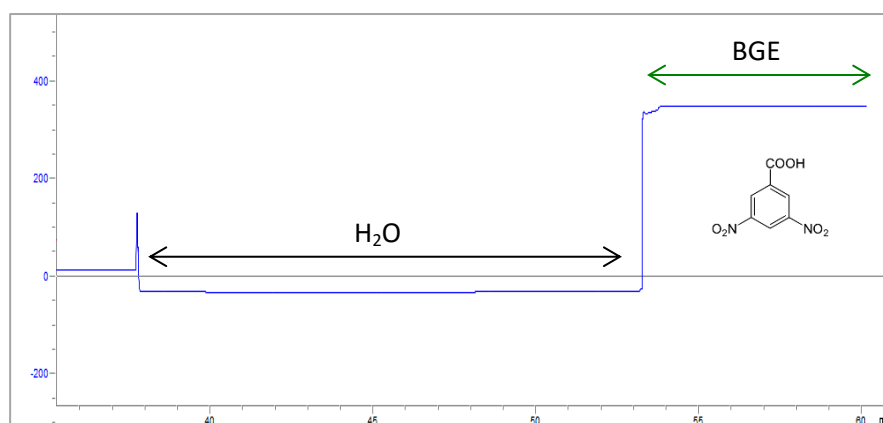


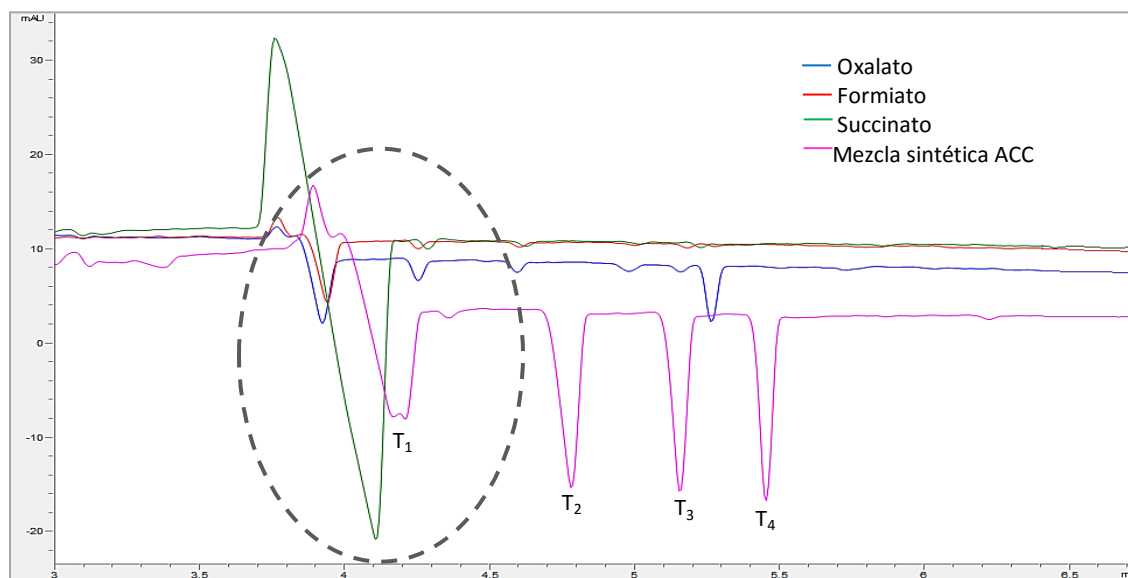
Figura 20. Señal del BGE del tercer método.

El tiempo requerido para que un soluto migre hasta la zona de detección, es el tiempo de migración. Bajo las condiciones del tercer método en la tabla 8 son presentados estos tiempos para cada uno de los analitos; así mismo, los valores de movilidad electroforética.

Tabla 8. Tiempo de migración de los analitos con la condiciones del tercer método

Analitos	Tiempo de migración (min)	Movilidad electroforética ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
Oxalato	3,937	7,56 E-6
Formiato	3,992	7,46 E-6
Succinato	4,105	7,25 E-6
Acetato	4,525	6,58 E-6
Propanoato	5,073	5,87 E-6
Butanoato	5,397	5,51 E-6

Con los resultados mostrados en la tabla 8, se puede señalar que existe una co-elución entre el oxalato, formiato y succinato en el T_1 (figura 21) en vista de la cercanía de sus tiempos de migración, lo que explica la presencia de los 4 picos de la mezcla sintética ACC



T_1 : 3,975 min; T_2 : 4,549 min; T_3 : 4,905 min; T_4 : 5,187 min

Figura 21. Co-elución del oxalato, formiato y succinato en el tercer método

Dado que los valores de movilidad electroforética (μ_e) del oxalato, formiato y succinato presentan cercanía entre sí (tabla 8), es evidente la necesidad de reducir el FEO para obtener la separación de los tres analitos, puesto que el μ_e es una propiedad que depende de la relación tamaño/carga del analito.

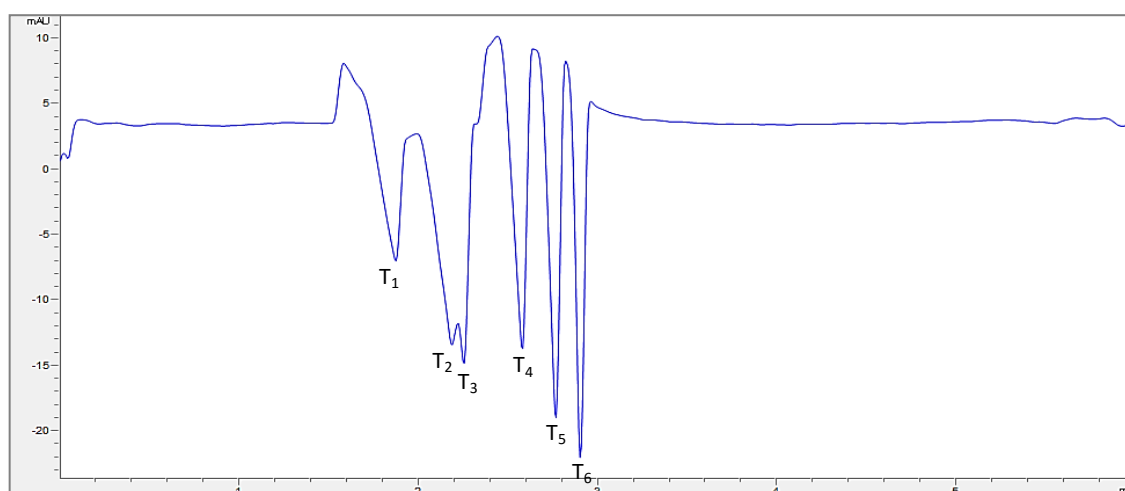
En la CE el FEO puede ser modificado de diversas formas, entre ella tenemos la fuerza iónica del BGE y el pH; sin embargo, para este caso se hizo uso de un disolvente orgánico como el metanol, en vista de que mejora la selectividad mediante la variación de polaridad de la fase acuosa (Blanco, 1998). Como primera prueba se añadió un 5% al BGE de la tabla 7 (Liu *et al*, 1997).

La tabla 9 presenta las condiciones químicas y electroforéticas utilizadas, en la reducción del FEO

Tabla 9. Condiciones para la reducción del FEO

Condiciones químicas	
Medio electroforético	10mM ácido dinitrobenzoico + 5% Metanol
pH	10
Concentración del surfactante	0,5 Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)
Condiciones de electroforesis (Liu et al, 1997)	
Voltaje	- 23 kV
Dimensiones del capilar	40 cm de longitud y 50 µm de diámetro interno
Temperatura de casete	25°C
Longitud de onda	254 nm
Inyección	50 mbar por 10 segundos

Con las condiciones de la tabla 8 y trabajando con la mezcla ACC, se obtuvo el electroferograma de la figura 22



T₁: 1,874 min; T₂: 2,187 min; T₃: 2,254 min; T₄: 2,580 min; T₅: 2,767 min y T₆: 2,904 min

Figura 22. Electroferograma bajo las condiciones de la tabla 9

Indiscutiblemente la adición del metanol en el BGE mejoró la separación de los 3 primeros ácidos, por consiguiente son visibles las seis señales corresponden a cada uno de los analitos que constituye la mezcla ACC.

Para evaluar el efecto del metanol sobre la movilidad electroforética de los analitos y la posibilidad de obtener una mejor separación entre el T_2 y T_3 se procedió a realizar una segunda prueba utilizando el doble de la cantidad de metanol (figura 23). Obtenido el mismo resultado que en el primer ensayo de modo que, un mayor incremento en la polaridad no produce un cambio significativo en la separación,

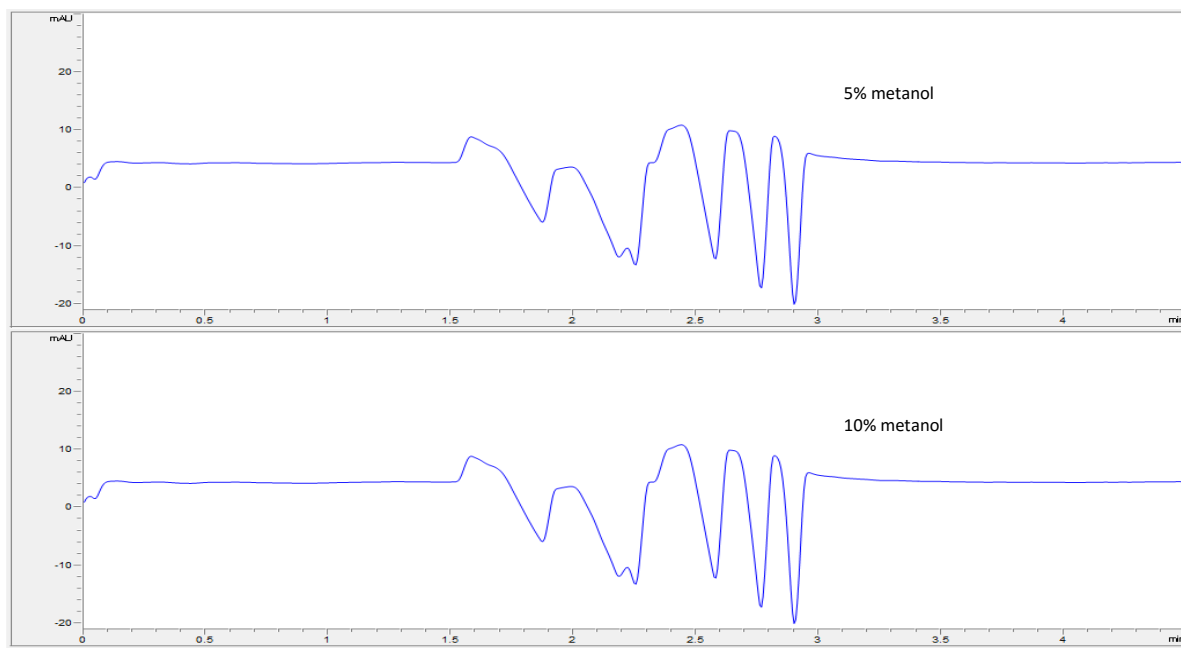


Figura 23. Variación de la concentración de metanol en el BGE

1.3.1 Justificación del orden de elución

La identificación de los picos fue realizado a través de inyecciones de patrones individuales de cada uno de los analitos, observando que en la CE el orden de elución está regido por la relación carga/tamaño del ion, donde iones pequeños altamente cargados se mueven con más rapidez, mientras que iones grandes se mueven más lentos. En este sentido la elución de los analitos en orden creciente en tiempo de migración es: oxalato, formiato, succinato, acetato, propanoato y butanoato. La figura 24 ilustra las estructuras iónicas de cada uno de los analitos.

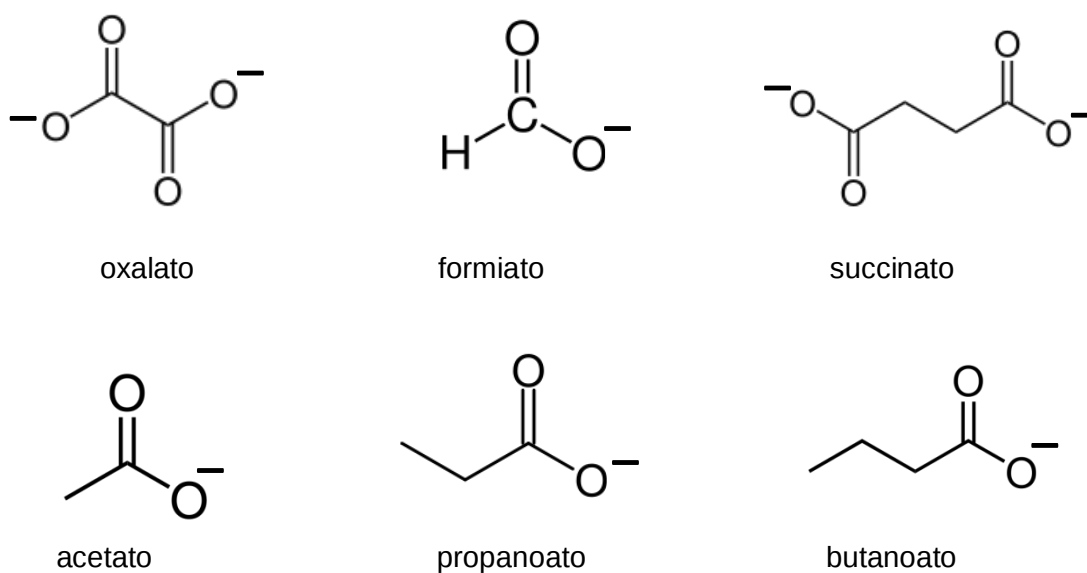


Figura 24. Estructuras moleculares de los ácidos a estudiar (modificado de Boke *et al.*, 2015)

Atendiendo las estructuras de la figura 24 puede existir confusión en el orden de elución del oxalato, formiato y succinato, por presentar variaciones de carga y tamaño en su estructura. Considerando que el formiato es el ión más pequeño de los analitos a estudiar y el oxalato distribuye su carga a través de toda su estructura, dando como resultado un ion con mayor carga que el formiato (figuras

25 y 26) y la movilidad electroforética es directamente proporcional a la carga del ion, esto justifica la elución del oxalato antes que el formiato.

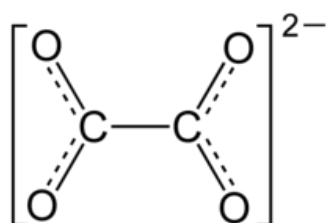


Figura 25. estructura del oxalato
(Wikipedia,2001)

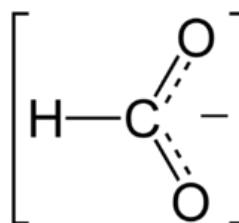


Figura 26. estructura del formiato
(Wikipedia,2001)

Para el caso del formiato y el succinato ocurre una competencia en la relación carga/tamaño. Como se señaló anteriormente, la movilidad electroforética es directamente proporcional a la carga del ion, sin embargo, a pesar de que el succinato posee mayor carga que formiato, su tamaño hace que su movilidad sea más lenta dentro del capilar, motivo por el cual el formiato eluye primero.

En las figuras 27, 28 y 29 se ilustran los electroferogramas del oxalato, formiato y succinato comparándolos con el electroferograma de la mezcla ACC.

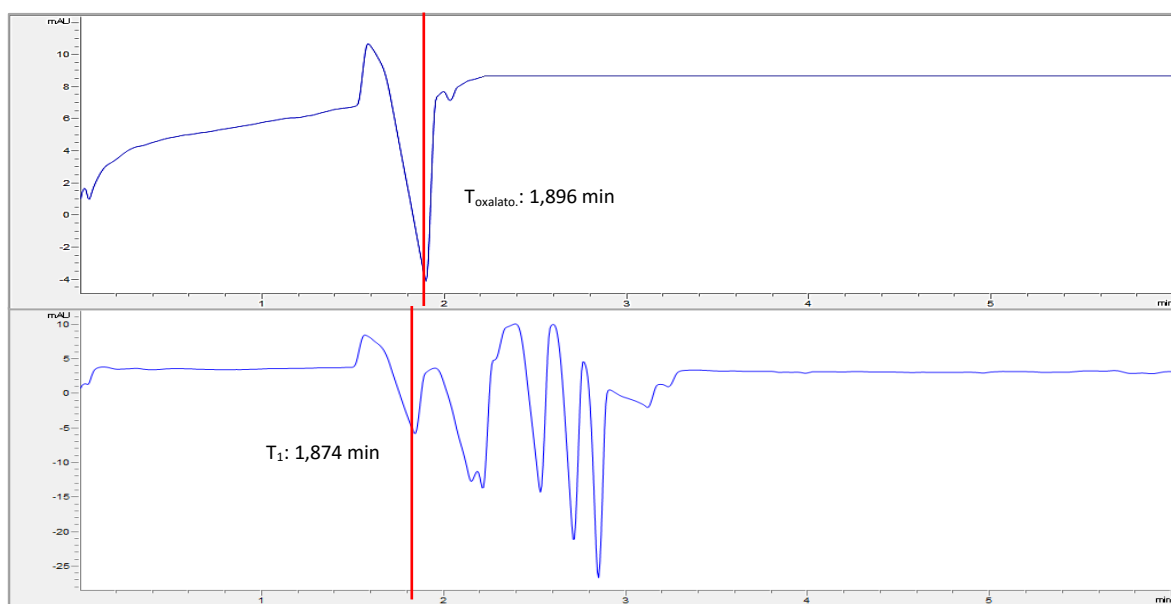


Figura 27. Comparación del orden de elución del oxalato con la mezcla ACC

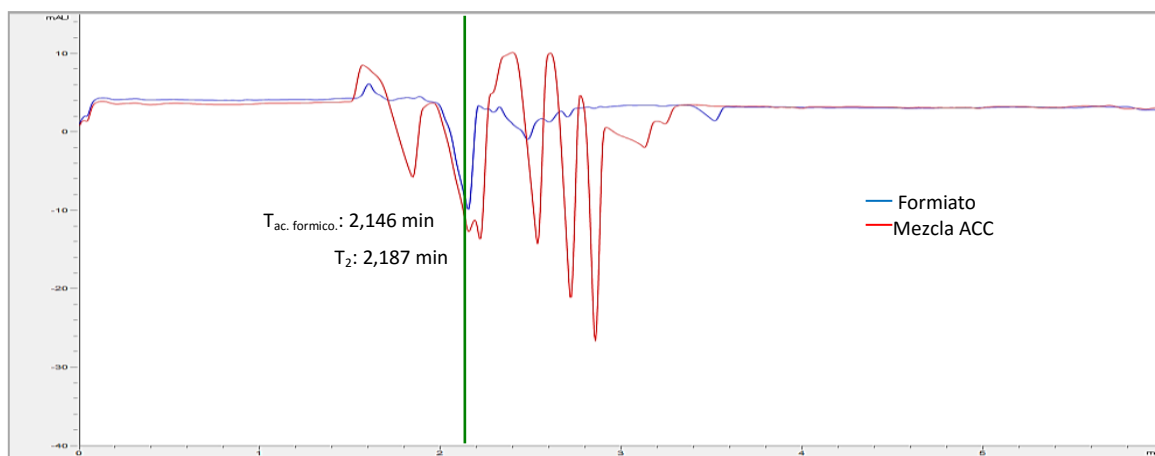


Figura 28. Comparación del orden de elución del formiato con la mezcla ACC

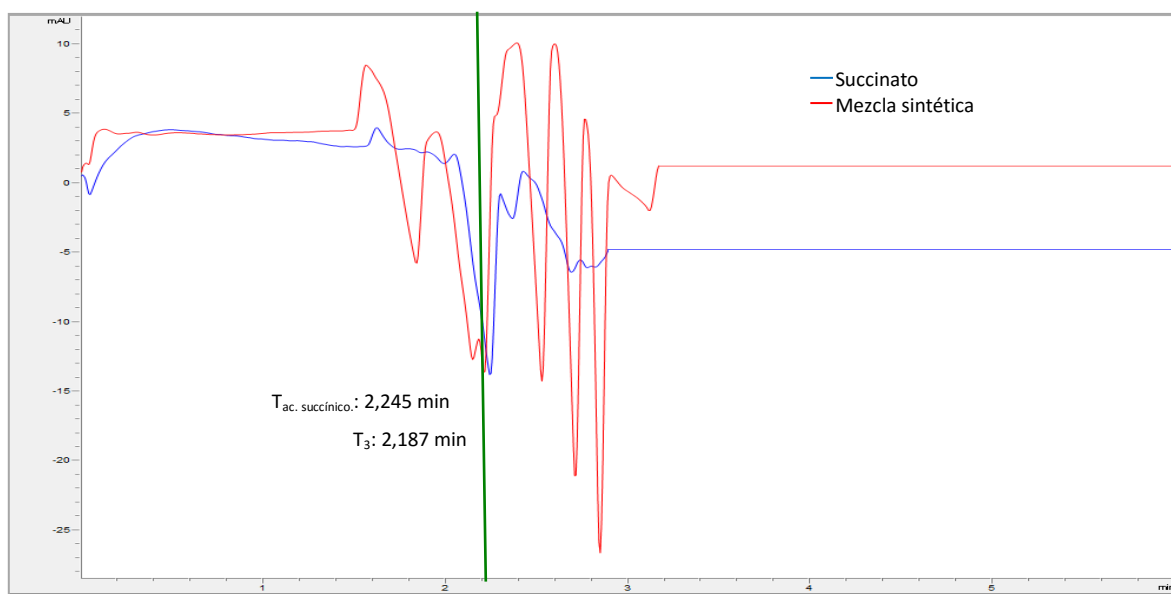


Figura 29. Comparación del orden de elución del succinato con la mezcla ACC

Cuando se realiza comparaciones de iones con igual carga, el tamaño si influye en la elución. Tal es el caso del acetato, propionato y butanoato, en donde, cuanto más larga es la cadena carbonada menor es la movilidad electroforética, como se muestra en la tabla 10

Tabla 10. Movilidad electroforética del acetato, propanoato y butanoato

Analitos	Movilidad electroforética (m ² /V·s)
acetato	5,63E-09
propanoato	5,41E-09
butanoato	4,83E-09

Con los resultados mostrados en la tabla 10, se puede señalar que la elución a través de la CE está influenciada tanto por la relación carga/tamaño del ion como en el orden decreciente de movilidad electroforética. Las figuras 30, 31 y 32 ilustran los electroferogramas del acetato, propanoato y butanoato comparándolos con el electroferograma de la mezcla ACC

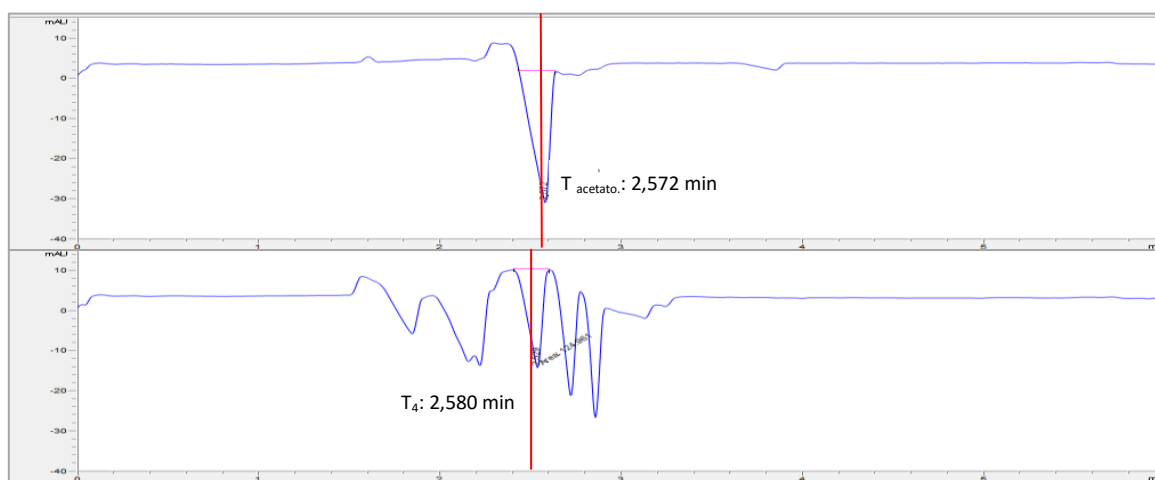


Figura 30. Comparación del orden de elución del acetato con la mezcla ACC

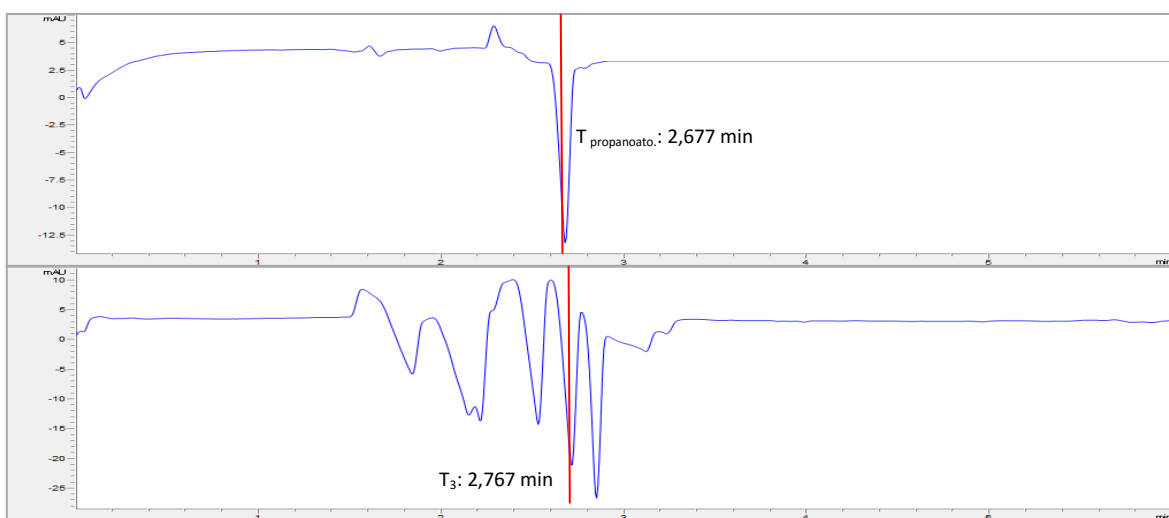


Figura 31. Comparación del orden de elución del propanoato con la mezcla ACC

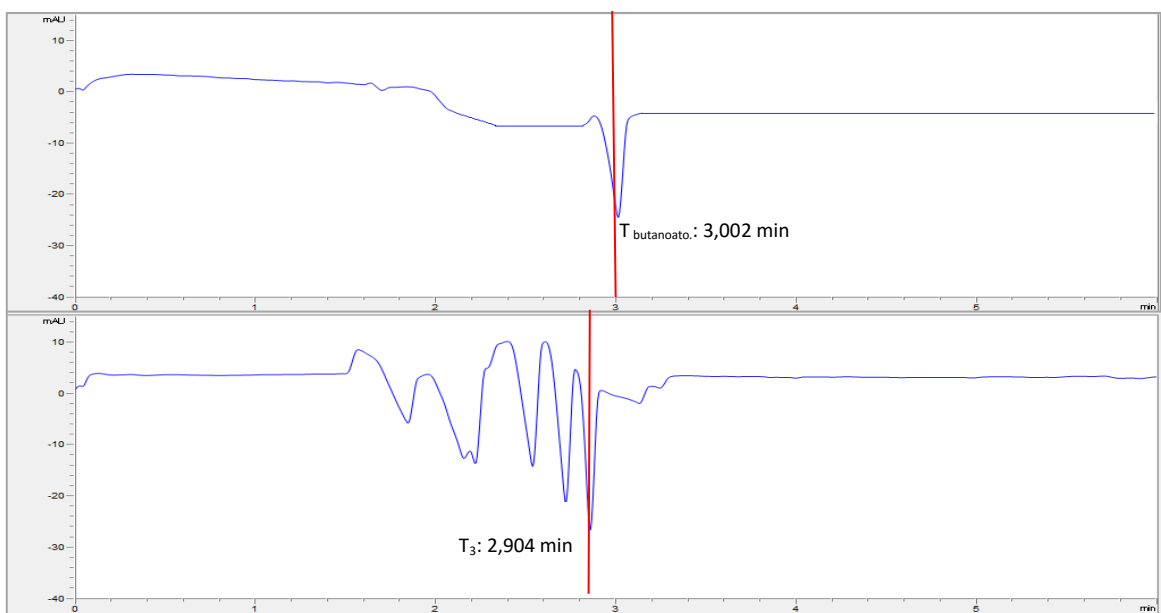


Figura 32. Comparación del orden de elución del butanoato con la mezcla ACC

1.3.2 Determinación de la longitud de onda optima de detección

Después de establecer las condiciones apropiadas para la separación de pico, el paso siguiente en el desarrollo del método consiste en determinar la longitud de onda de detección óptima. Un medio de hacerlo es a través del análisis espectral de un detector de diodos UV-vis, el cual registra todas las longitudes de onda simultáneamente en la región visible, sin pérdida de la sensibilidad durante la adquisición de espectros (Agilent Technologies, 2013). El análisis espectral a través del software HP Chemstation viene representado en función de la absorbancia, la longitud de onda y el tiempo de migración, conocido como espectros 3D (figura 33)

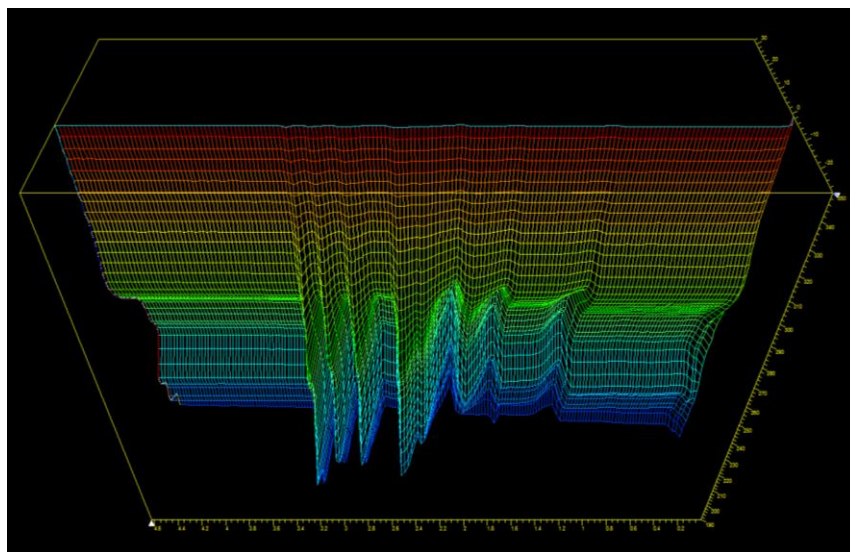


Figura 33. Análisis espectral de la mezcla ACC.

Haciendo uso del análisis espectral desde 190 hasta 400 nm a un paso de 2nm en cada uno de los analitos, se obtuvieron espectros 3D como el de la figura 34. Con 4 máximos de longitud onda que corresponden a valores de 190, 220, 254 y 280 nm

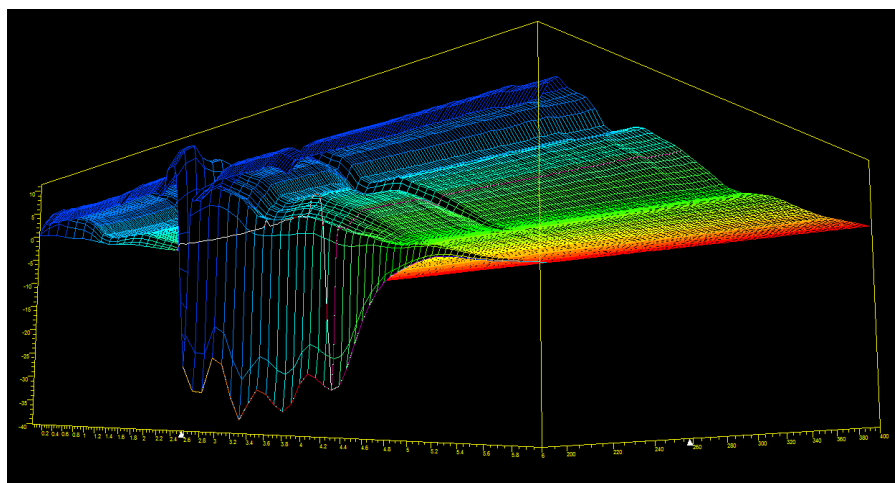


Figura 34. Espectro en 3D del ácido acético

Este barrido permitió escoger el valor de 254 nm como longitud de onda de detección de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico, dado que, a mayores longitudes la absorbancia es baja, causando desestimación en la concentración de los analitos; mientras que a longitudes menores cualquier especie química puede absorber por tratarse de transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, comunes en compuestos que poseen átomos con pares de electrones no compartido, como el O, N y Cl (Castro de Esperanza *et al.*, 2009).

2. PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO DESARROLLADO

Los parámetros de calidad o figuras de méritos no son más que números que se utilizan para clasificar la eficiencia de un método analítico, esto sirve para compararlo con otros métodos que ya están publicados o con protocolos oficiales que determina la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

En la química analítica se incluye como parámetros de calidad la precisión, sesgo, sensibilidad, selectividad, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), límite de linealidad (LOL) y robustez (Skoog *et al.*, 2001). En este trabajo de investigación todos los parámetros de calidad mencionados anteriormente fueron calculados, excepto la selectividad. Sin embargo, adicionalmente fue determinada la pureza de pico.

2.1 Precisión, sesgo y sensibilidad

La precisión, el sesgo y la sensibilidad se determinaron a través del análisis de 10 repeticiones independientes de la mezcla ACC con un factor de dilución de 10. Todos los análisis se realizaron el mismo día, con el mismo analista, metodología y equipamiento.

Teniendo en cuenta que la precisión describe la reproducibilidad de los resultados y habitualmente uno de los términos que se utiliza para describirla es el coeficiente de variación (CV); atendiendo a los valores de la tabla 11 que presentan un CV menor que el 5% se infiere que el método propuesto proporciona resultados precisos.

Tabla 11. Valores de precisión del método desarrollado.

Analitos	%CV
Oxalato	0,40
Formiato	0,30
Succinato	0,86
Acetato	0,32
Propanoato	0,44
Butanoato	0,35

El sesgo de un método analítico permite conocer si la diferencia, entre la media experimental del análisis diferirá del valor verdadero proporcionado por el material de referencia; a través del error aleatorio en el análisis del material de referencia o de un sesgo en el método. La forma de tratar estadísticamente este problema consiste en comprar la diferencia experimental ($\bar{x} - \mu$) con la diferencia a esperar para un nivel de probabilidad dado si no existiría sesgo. Para el test de detección del sesgo se utiliza el parámetro estadístico *t de student* aplicando la ecuación 16

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t s}{\sqrt{N}} \quad (16)$$

Donde N es el número de medidas replicadas en el test

s desviación estándar

t representa el valor de 9 grados de libertad en un intervalo de confianza del 95%

Haciendo uso de la ecuación 16, se obtuvieron los valores de la tabla 12 indicando que la diferencia experimental es mayor que la calculada, por tanto se demuestra la existencia de un sesgo en el método que atiende a un error sistemático.

Tabla 12. Calculo de la existencia del sesgo

Analitos	Diferencia de no existir sesgo	Diferencia experimental (sesgo)
Oxalato	0,04	0,09
Formiato	0,03	0,14
Succinato	0,09	0,5
Acetato	0,04	0,08
Propanoato	0,03	0,2
Butanoato	0,03	0,12

Frecuentemente para determinar la exactitud se calcula el error absoluto y/o relativo. La tabla 13 presenta los resultados obtenidos, los cuales presentan un error absoluto desde 0,08 hasta 0,50 mg/L y un error relativo que varía desde 1 hasta 5 %. Atendiendo a una exactitud con un intervalo del 95 hasta 99 %

Tabla 13. Calculo de la exactitud

Analitos	Error absoluto(mg/L)	error relativo %	Exactitud %
Oxalato	0,09	1	99
Formiato	0,14	1	99
Succinato	0,50	5	95
Acetato	0,08	1	99
Propanoato	0,20	2	98
Butanoato	0,12	1	99

La sensibilidad es la capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito, el método propuesto presenta con valores entre 0,67 y 1,53.

2.2 Límites de detección, límite de cuantificación y límite de linealidad

El límite de detección (LOD) se determinó realizando 10 medidas del blanco. Los datos se trataron estadísticamente para obtener $\overline{S_{bl}}$ y su desviación estándar. Finalmente con la pendiente de la ecuación de sensibilidad de calibrado, se calculó el LOD. Por su parte el límite de cuantificación (LOQ) fue determinado a partir de diez veces la desviación estándar del blanco y el límite de linealidad (LOL) hasta que la curva de calibrado se desvía de la linealidad. La tabla 14 presenta los resultados obtenidos

Tabla 14. Valores de LOD, LOQ y LOL

Analitos	Parámetros de calidad		
	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	LOL (mg/L)
Oxalato	0,053	0,32	105
Formiato	0,003	0,02	120
Succinato	0,043	0,152	105
Acetato	0,014	0,036	115
Propanoato	0,020	0,047	110
Butanoato	0,040	0,137	110

Con los resultados mostrados en la tabla 14 se observa que el límite de detección presenta un intervalo de 0,003 hasta 0,053 mg/L; el límite de cuantificación desde 0,02 hasta 0,32 mg/L y el límite de linealidad de 105 hasta 115 mg/L.

2.3 Robustez

Usando como variable el tiempo y bajo condiciones de repetitividad en observador, instrumento de medida, lugar y procedimiento, se realizó la inyección de cada uno de los ácidos con 4 repeticiones independientes durante 4 días consecutivos. La tabla 15 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 15 Test de Robustez

Analitos	Robustez en concentración			Robustez en tiempo de migración		
	$ t_{d2} $	$ t_{d3} $	$ t_{d4} $	$ t_{d2} $	$ t_{d3} $	$ t_{d4} $
Ac. Oxálico	0,69	0,66	1,04	3,18	12,76	21,61
Ac. Fórmico	0,75	1,53	1,85	8,88	12,03	62,96
Ac. succínico	0,09	0,11	1,27	6,45	12,82	23,12
Ac. Acético	0,06	1,15	0,27	5,71	12,17	13,89
Ac. Propanoico	0,07	0,98	1,27	4,22	7,18	9,18
Ac. Butanoico	0,73	0,09	0,06	4,44	6,32	8,27

El valor crítico es $t_3 = 3,18$ ($P = 0,05$)

Para evaluar la robustez se aplicó como método estadístico la prueba de *t de student*, usada cuando la población sigue una distribución normal pero el tamaño muestral es demasiado pequeño, para que el estadístico en el que está basada la interferencia esté normalmente distribuido, utilizándose una estimación de la desviación típica en lugar del valor real (Miller y Miller, 2002).

2.3.1 Robustez en concentración

Como el cálculo de $|t|$ en los analitos (tabla 15) son menores que el valor crítico $t_3 = 3,18$; no se rechaza la hipótesis nula: No existe un cambio en la concentración de los ácidos estudiados, durante un lapso de 4 días.

2.3.2 Robustez en tiempo de migración

En este caso, los $|t|$ de los analitos (tabla 15) son mayores que el valor crítico $t_3 = 3,18$, por lo que se rechaza la hipótesis nula: No existe un cambio diario en los tiempos de migración de los ácidos estudiados, durante un lapso de 4 días.

Aunque los tiempos de migración cambian diariamente, esto no afecta la cuantificación, sin embargo, produce que el software HP ChemStation durante la generación del reporte no identifique los analitos. La variación de los tiempos de migración puede ser explicada a través de la electroósmosis, uno de los fenómenos que tiene lugar durante la separación por electroforesis capilar.

La velocidad electroósmotica (v_{eo}), es proporcional a la movilidad electroósmotica y al campo eléctrico, de acuerdo con la expresión 17

$$v_{eo} = \mu_{eo} \cdot E \quad (17)$$

La movilidad electroósmotica depende del potencial zeta y al tipo de disolución tampón, por tanto, su movilidad viene dada por expresión 18

$$\mu_{eo} = \frac{\xi \epsilon}{4\pi \eta} \quad (18)$$

Dónde:

ξ = potencial zeta

ϵ = constante dieléctrica de la disolución tampón

η = viscosidad de la disolución tampón

Observándose que el flujo electroosmótico (μ_{eo}) está influenciado por distintos factores como el potencial zeta a través de la concentración del medio electroforético, la constante dieléctrica que lo rigiere el pH y la viscosidad. En consecuencia, separaciones reproducibles se obtienen cuando μ_{eo} permanece constante. Hecho que no ocurrió en el pH del BGE durante la prueba de robustez. La tabla 16 presenta los valores de pH obtenidos durante el transcurso de los días

Tabla 16. pH del BGE durante la prueba de robustez

Día de ensayo	Valor de pH
1	10,3
2	9,8
3	9,4
4	8,8

Cabe señalar que cuando el valor del pH en el BGE cambia, el tiempo de migración lo hace de forma inversamente como se ilustra en la figura 35.

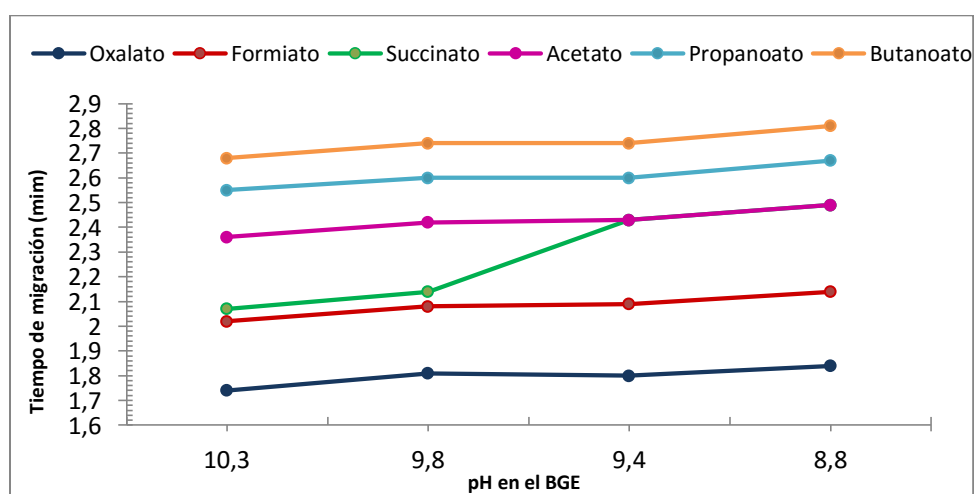


Figura 35. Variación del tiempo de migración en función del pH.

2.4 Pureza de pico

Una forma de comprobar la selectividad, es a través de técnicas que permitan la comprobación de la pureza de pico. La cual evalúa si un pico contiene impurezas.

Esta valoración se basa en la comparación de espectros registrados durante la elución del pico. Para estimar la pureza, se emplean cinco espectros por pico: dos

espectros en cada subida y bajada de pico y uno en la cima. La figura 36 ilustra el reporte de pureza de pico en uno de los analitos estudiados.

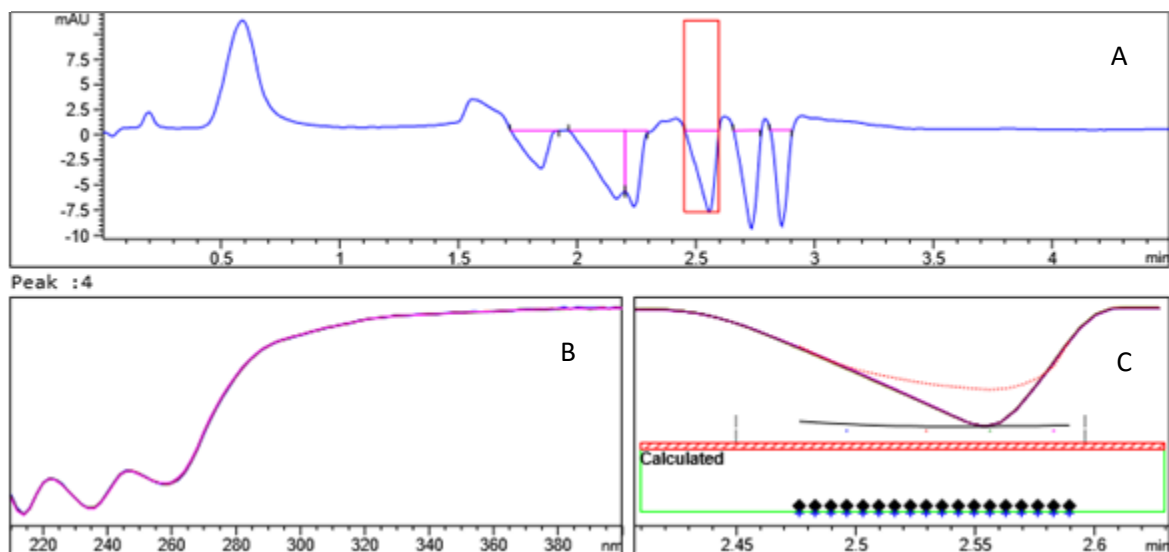


Figura 36. Pureza de pico del ácido acético

La visualización de la pureza de pico ocurre por medio del recuadro C o pureza de ventana. Donde los puntos negros representan el valor de similitud de cada espectro registrado, los signos positivos en azul los valores que están dentro del umbral con que se calcula la pureza y la curva de similitud; representada en una línea continua negra. Esta curva da información más detallada sobre la pureza o impureza de un pico, ya que, su forma indica la similitud de los espectros durante la elución (Agilent Technologies, 2013).

Para un pico puro, el perfil ideal es una línea plana como la presente en la figura 36. La tabla 17 presenta los valores de pureza para cada uno de los ácidos de la mezcla ACC.

Tabla 17. Factor de pureza de los analitos a 254 nm

Analito	Factor de pureza
Oxalato	999,978
Formiato	999,286
Succinato	999,988
Acetato	999,961
Propanoato	999,950
Butanoato	999,966

Con los valores de la tabla 17 se concluye que los picos obtenidos en el electroferograma de la figura 22 son puros. Por consiguiente, representan la concentración de cada uno de los analitos a una longitud de 254 nm.

3. ANÁLISIS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN LAS MUESTRAS DEL CAMPO LAS MERCEDES

3.1 Pretratamiento de muestra

Para la determinación de los ácidos carboxílicos alifáticos en las muestras de agua de formación del Campo Las Mercedes por CE, fue necesario diseñar un pretatamiento de muestra, basado en la remoción de las especies inorgánicas Na^+ y Cl^- , dado que, con los trabajos más recientes sobre la caracterización de las aguas formacionales en Venezuela (Vera, 2003; Pirela, 2007 y Volcán, 2015), la concentración de estas especies superan los 1000 mg/L que es la máxima permitida en el capilar de electroforesis utilizado.

La figura 37 ilustra el electroferograma de la muestra ME-194 sin pretratamiento de muestra. Donde por la anchura del pico es evidente las elevadas concentraciones de las especies Na^+ y Cl^- .

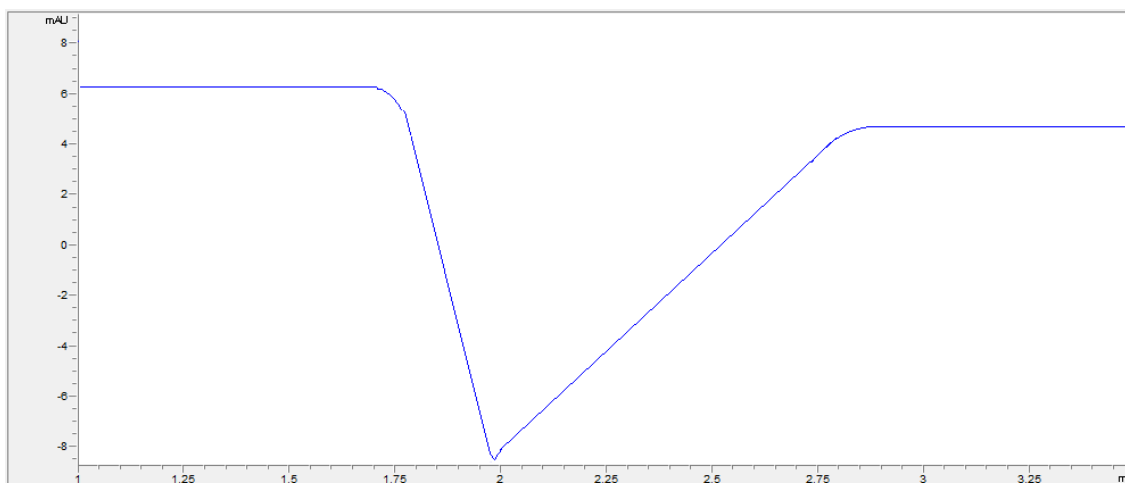


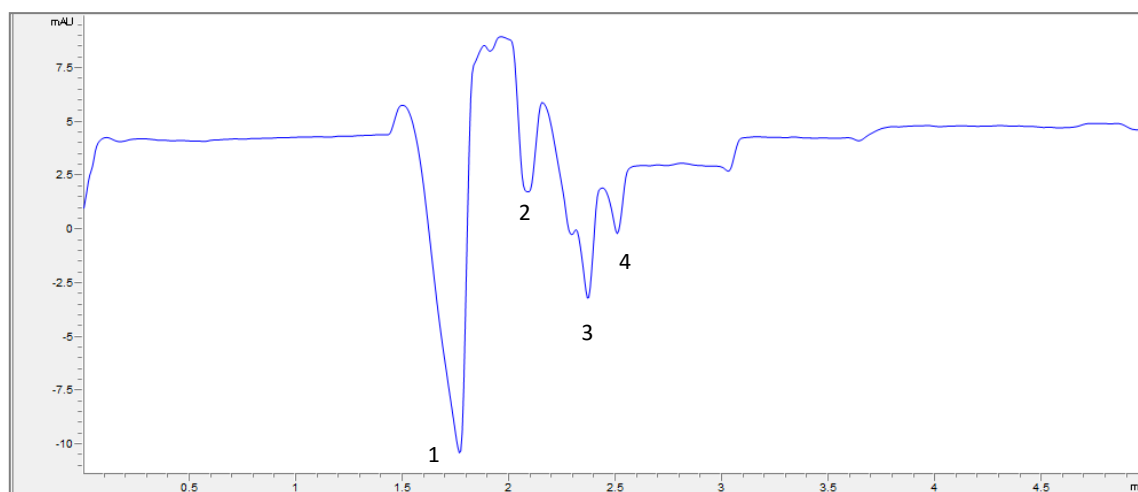
Figura 37. Muestra ME-194 sin pretratamiento de muestra

Trabajando con una resina Dowex 50W-X8 de 8%p/p en divinilbenceno con una capacidad de intercambio de iones de 1,77 meq/L y una relación de 7,5 g de resina por 25 ml de muestra, se obtuvo una disminución en la concentración de los

iones Na^+ en un 95,5%, de acuerdo, con el informe de ensayos suministrado por la gerencia de química analítica, usando como técnica de análisis ICP-OES

Todo pretratamiento de muestra debe garantizar que los analitos a estudiar no sean afectados durante el proceso. A través de un análisis por cromatografía iónica (IC), se confirmó que las concentraciones de los ácidos fórmico, acético y oxálico no sufren variaciones durante el pretratamiento, reportando valores de 98, 495 y 99 mg/L, respectivamente de la mezcla IO.

El electroferograma obtenido para la muestra ME-194 (figura 38) permite señalar la buena separación de los picos obtenidos, indicando que las condiciones químicas y electroforéticas elegidas para la determinación de los ácidos fueron las más apropiadas para la separación, permitiendo identificar el acetato en el pico 3.



Leyenda de picos: 1 No identificado (NI), 2 NI, 3 ácido acético y 4 NI

Figura 38. Electroferograma de la muestra ME-194 con las condiciones finales.

Por la intensidad y el corto tiempo de migración del pico 1, es probable que este corresponda al anión cloruro. Posiblemente el uso de los cartuchos de plata marca Alltech IC-Ag Plus, no fueron suficientes para la remoción de estos iones. La

comparación entre la relación carga/tamaño de los iones inorgánicos y los orgánicos presentes en las aguas de formación podría ser una herramienta útil que permitiría señalar que el cloruro posee mayor carga y menor tamaño con respecto a los iones orgánicos, por consiguiente sería el primer soluto en eluir en el caso de estar presente.

Los picos 2 y 4 no son identificados debido a que sus tiempos de migración, no coinciden con los demás tiempos del resto de los ácidos.

3.3 Análisis en las muestras por electroforesis capilar con el método desarrollado.

Tras validar el método por medio de los parámetros de calidad, en la tabla 17 se reportan las concentraciones de los aniones de los ácidos carboxílicos en las aguas de formación del Campo Las Mercedes bajo las condiciones estudiadas de la tabla 8 y haciendo uso de curvas de calibrado de cada uno de los analitos, con un coeficiente de correlación de 0,99 (anexo II).

Tabla 18. Concentración de los ácidos orgánicos en las aguas de formación del Campo Las Mercedes.

MUESTRA	concentración en mg/L					
	Oxalato	Formiato	Succinato	Acetato	Propionato	Butanoato
ME- 194	<1	<1	<1	340,28 ± 0,03	<1	<1
ME- 337	<1	<1	<1	525,77 ± 0,01	<1	<1
ME- 392	<1	<1	<1	238,25 ± 0,03	<1	<1
ME- 207	<1	<1	<1	222,52± 0,02	<1	<1
ME- 212	<1	<1	<1	576,23 ± 0,03	<1	<1
ME- 1116	<1	<1	<1	140,28 ± 0,03	<1	<1

Con los valores de la tabla 17 se observa que el analito cuantificado fue el acetato, los demás presentaron una concentración por debajo del límite de cuantificación

de la curva de calibrado. En función de estos resultados indiscutiblemente la electroforesis capilar (CE) es una técnica que permite obtener información sobre el compuesto orgánico más importante en aplicaciones geoquímicas.

Se debe agregar además que todas las muestras captadas no fueron determinadas, por la poca disponibilidad de los cartuchos de plata marca Alltech IC-Ag. Es importante resaltar que los análisis de los ácidos por CE se realizaron cuatro meses después de la captación de la muestra. De modo que el uso de cloroformo como agente biosida evitó la pérdida de los analitos por acción la acción bacteriana.

4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DEL CAMPO LAS MERCEDES

Para la caracterización hidrogeoquímica se captaron 10 muestras de agua de formación (figura 12), a las cuales se les midieron los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica y se les determinaron las especies mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} ; así mismo, fue determinada la reproducibilidad de las muestras cuyos resultados son mostrados en el anexo IV.

4.1 Parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica fueron medidos inmediatamente tras la separación de la fase acuosa en las muestras. La tabla 18 presenta los valores de dichos parámetros, así como, la profundidad de los pozos, la característica agua-crudo y la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT)

Tabla 19. Parámetros fisicoquímicos medidos y SDT de las muestras.

Pozos	Profundidad (m)	Características agua-crudo	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH $\pm$ 0,01	SDT $\pm$ 1 (mg/L)
ME-194	-	Libre	54.600	7,83	27.300
ME-256	137.495	Libre	52.800	7,65	26.400
ME-337	140.269	Libre	53.000	7,51	26.500
ME-392	147.828	Libre	60.100	7,67	30.050
ME-212	139.598	Libre	58.800	7,49	29.400
ME-198	131.064	Libre	60.300	7,68	30.150
ME-1116	180.898	Emulsión agua- crudo	71.900	6,82	35.950
ME-207	154.838	Emulsión agua-crudo	54.200	7,01	27.100
ME-214	141.366	Libre	58.000	7,66	29.000
PA-165	134.233	Libre	58.500	7,68	29.250

- Sin información

Nótese en la tabla 18 que los SDT presentan un intervalo de concentración que varía desde 26.400 hasta 35.950 mg/L. De acuerdo a Hem (1970) las aguas se pueden clasificar en cuatro tipos dependiendo del intervalo de los SDT en: aguas dulces, salobres, salinas y salmueras. Las aguas salinas presentan un intervalo de concentración desde 10.000 a 100.000 mg/L, esto significa, que todas las muestras captadas en el Campo Las Mercedes pertenecen a esta la clasificación.

Por su parte, los valores de pH oscilan entre 6,82 y 7,83 unidades, lo que permite señalar que la obtención de un pH menor a 10, indica la ausencia de carbonatos en las muestras, esto puede ser visualizado en la figura 39, donde las proporciones en concentración de las especies de ácido carbónico, bicarbonato y carbonato, son alteradas significativamente por cambios de pH; en ese sentido, atendiendo a los valores obtenidos de las aguas de formación de este estudio y en concordancia con la figura 39, valores de pH entre 7 y 9 se puede indicar que el bicarbonato predomina en dichas aguas.

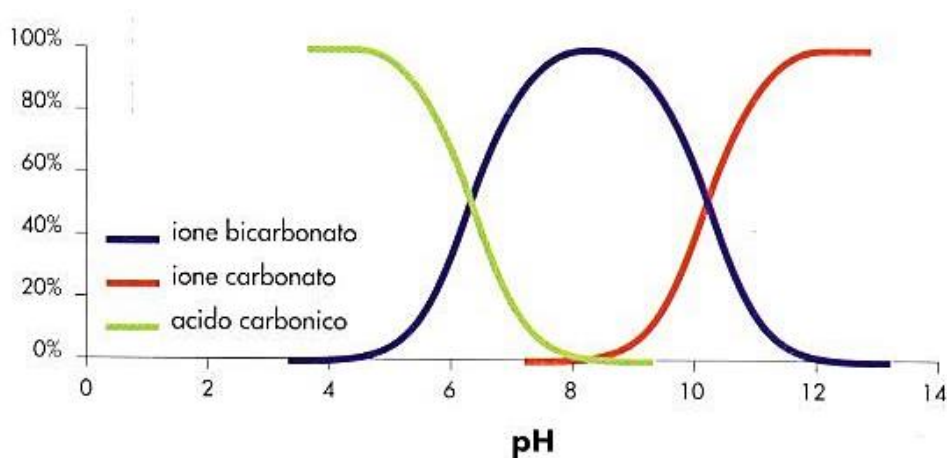


Figura 39. Porcentaje de concentración del ácido carbónico, bicarbonato y carbonato frente al pH (Lapeña, 1990)

4.2 Determinación de los cationes y aniones mayoritarios

En la tabla 19 se presenta la composición química de cada una de las muestras de aguas de formación estudiadas, revelando la superioridad en concentración de las especies Na^+ y Cl^- con respecto a los otros iones analizados, lo que indica que el balance iónico está influenciado por estas dos especies.

Tabla 20. Concentración de las especies iónicas analizadas en el conjunto de muestras.

Muestras	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CH_3COO^-	Desbalance %
M-194	8.280	429	370	112	15.200	1	1.162	340	- 6,4
M-256	9.660	427	317	101	16.970	1	1.298	-	- 4,7
M-337	9.860	353	345	78	17.900	2	791	525	- 6,6
M-392	9.596	602	579	107	18.300	1	1196	238	- 6,9
M-212	9.530	529	504	114	17.500	1	702	576	- 5,4
M-198	8.900	489	443	123	17.400	1	1.154	-	- 8,3
M-1116	17.190	423	698	126	32.400	1	504	140	- 6,8
M-207	15.930	658	649	71	25.300	1	563	222	- 0,2
M-214	18.450	408	302	95	25.200	1	1.334	-	6,6
P-165	12.807	587	553	157	22.233	3	553	-	- 1,9

Concentración en mg/L

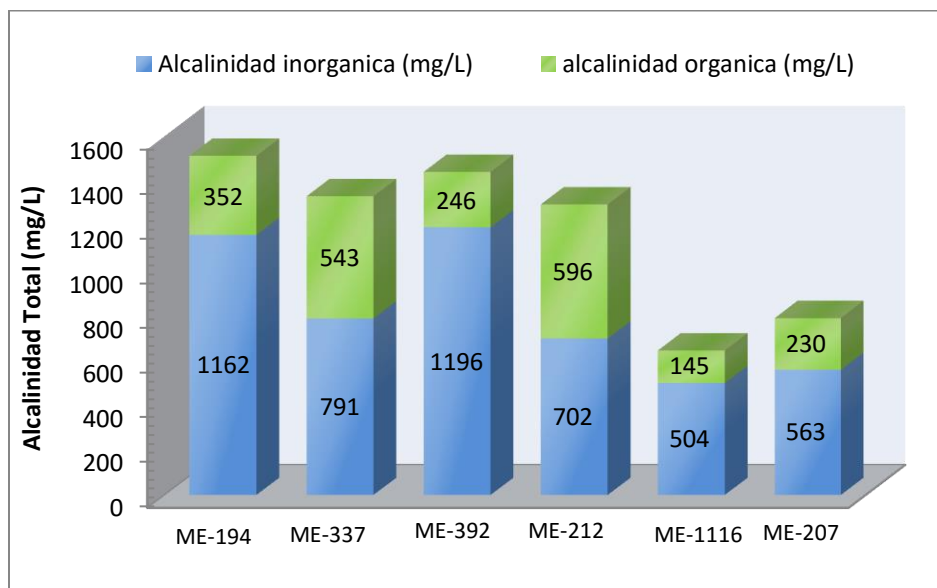
- No determinada

Observación: concentración de HCO_3^- calculada a partir del valor de HCO_3^- obtenido por el método de titulación ácido-base menos la concentración del anión acetato.

La detección del acetato en 6 muestras de aguas formacionales permitió corregir los valores de concentración del HCO_3^- cuyos resultados son mostrados en la tabla 19; originalmente determinado por el método de titulación ácido-base. Dichas corrección se realiza debido a que el punto de equivalencia del HCO_3^- es similar al del CH_3COO^- , lo que ocasiona la sobrestimación en la concentración del HCO_3^- (Angulo, 2015).

Carothes y Kharaka (1978) indican que los ácidos alifáticos en aguas de formación contribuyen hasta un 99% en la alcalinidad de dichas aguas. La tabla 20 presenta la contribución inorgánica y orgánica en la alcalinidad total.

Figura 40. Contribuciones a la alcalinidad total (en mg/L)



Alcalinidad expresada en HCO_3^-

Alcalinidad inorgánica: $\text{HCO}_3^- \text{ real} = \eta \text{ HCO}_3^- \text{ titulados} - \eta \text{ CH}_3\text{COO}^- \text{ determinados}$

Alcalinidad orgánica: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ en función del HCO_3^-

Nótese en la figura 40 que la contribución del ión bicarbonato sobre la alcalinidad total es porcentualmente importante, en consecuencia este ion rigiere la alcalinidad en todas las muestras de aguas de formación del Campo Las Mercedes.

En las aguas de formación, el desbalance iónico permite validar los resultados obtenidos permitiendo realizar interpretaciones más confiables sobre el tipo de agua y su posible origen. Hem (1970) señala que no debe de existir un error mayor $\pm 10\%$ en el desbalance, para que los valores puedan ser aceptados. Los resultados mostrados la tabla 19, demuestran que el balance iónico no supera dicho porcentaje.

En el mismo orden de ideas, otro método que permite validar los resultados obtenidos es mediante la construcción de la relación de la conductividad ideal en función de la conductividad medida. En este sentido, la buena correlación

obtenida en este estudio mostrada en la figura 41 demuestra que el procedimiento experimental fue llevado a cabo con la mínima cantidad de errores. Esta buena correlación es expresada a través del R^2 y de la pendiente cuyo valor es muy cercano a 1.

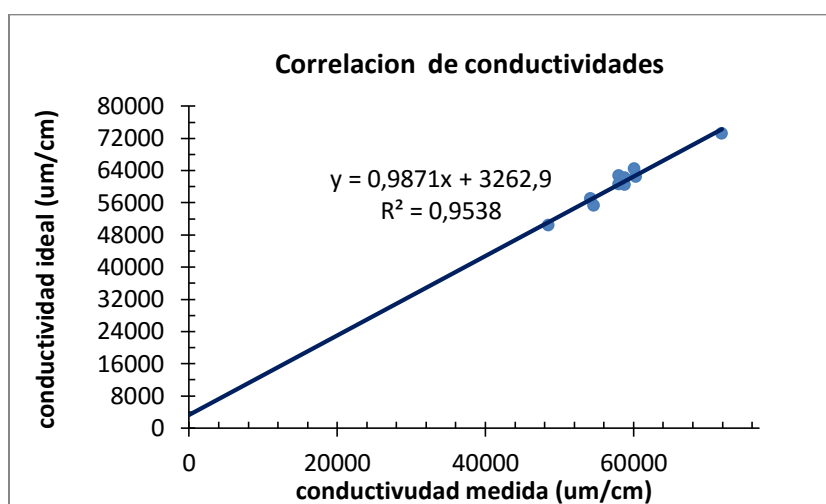


Figura 41. Correlación entre la conductividad ideal y la conductividad medida.

5. CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS DE FORMACIÓN A TRAVÉS DE MÉTODOS CONVENCIONALES

En esta sección del Trabajo Especial de Grado se clasifican las aguas formacionales del Campo las Mercedes; mediante el diagrama de Piper, las figuras de Stiff y la relación de Sulin. Dichas herramientas usan las especies iónicas mayoritarias determinadas como base para la generación de un campo específico, figura o valor de relación.

5.1 Clasificación mediante el diagrama de Piper

El diagrama de Piper es ampliamente utilizado en la caracterización de las aguas de formación, dado que permite identificar no solo el tipo o tipos de aguas, sino también si un grupo de muestras están asociadas a una facies hidrogeoquímicas o representan una familia con características totalmente distintas.

La figura 42 representa el diagrama de Piper de las aguas de formación captadas, reflejando que todas las muestras son del tipo clorurada sódica, asociadas probablemente a aguas de tipo connatas sin la presencia de factores de dilución en la especie Na^+ y Cl^- , en consecuencia se puede señalar que las muestras pertenecen a la misma familia.

Sulin (1946) y Collins (1975) señalan que las aguas cloruradas sódica se relacionan con la acumulación de hidrocarburos, caracterizadas por bajas concentraciones de SO_4^{2-} debido a varios procesos entre los que destacan; la acción bacteriana, la precipitación de yeso y las características anóxicas de los yacimientos como consecuencia de la profundidad de generación y acumulación. Esto explicaría las bajas concentraciones de sulfato determinadas en las muestras del Campo las Mercedes (tabla 19).

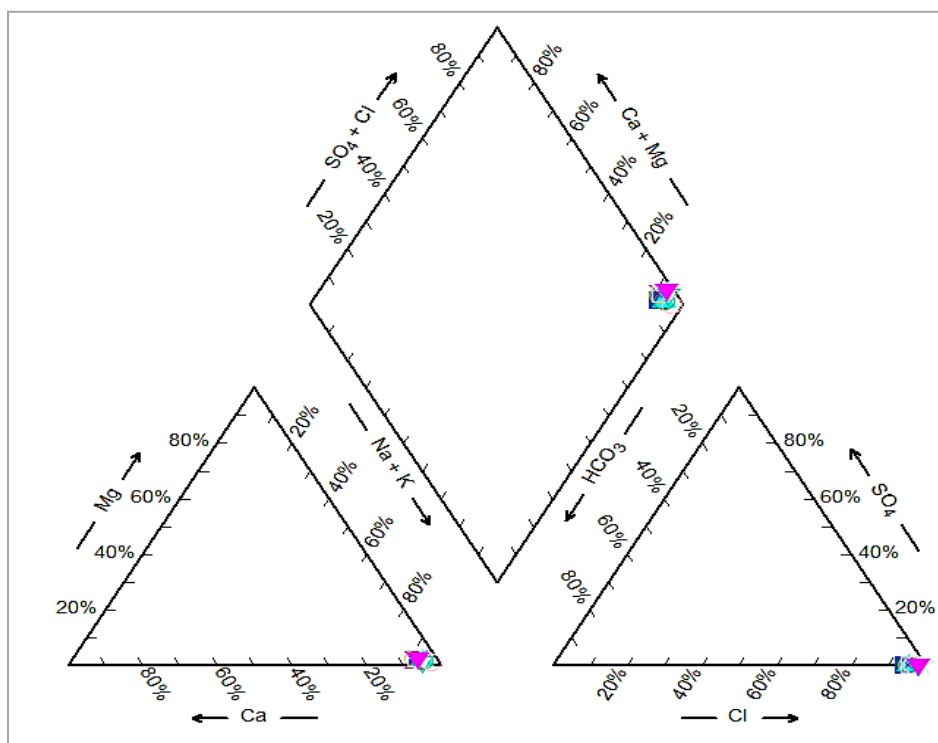


Figura 42. Diagrama de Piper de las muestras del Campo Las Mercedes.

5.2 Clasificación mediante las figuras de Stiff

El sistema de clasificación de Stiff permite de manera gráfica identificar las características de los cuerpos de agua, así como también el posible origen connato o meteórico de las mismas. La figura 43 presenta las figuras de Stiff de las muestras estudiadas, mostrando un patrón constante del tipo clorurada sódica en todas las muestras, posiblemente asociadas a un origen connato. Esto permite ratificar las interpretaciones realizadas en la clasificación de Piper.

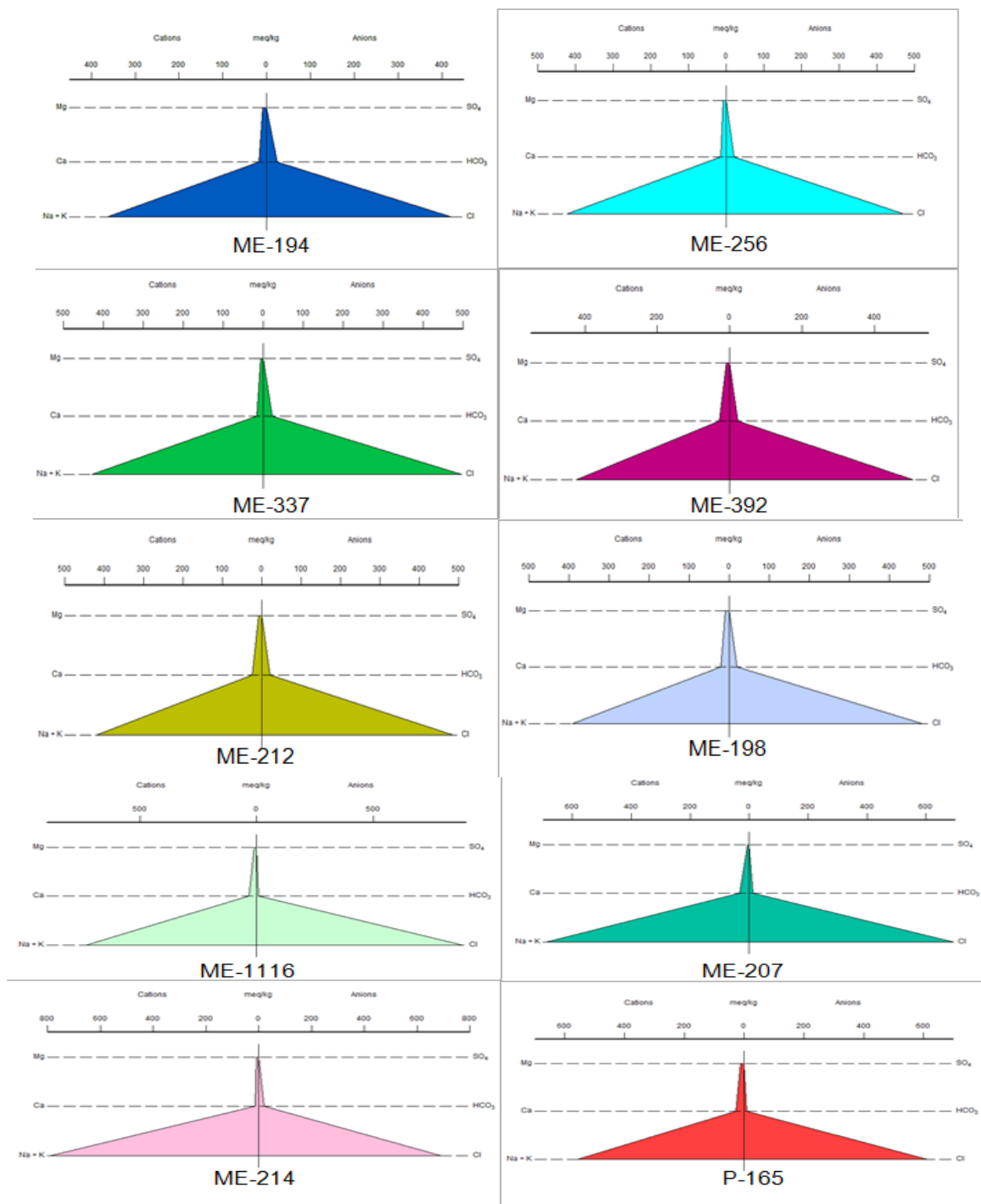


Figura 43. Figuras de Stiff para el conjunto de muestras estudiadas

4.3 Clasificación por Sulin

Los cuerpos de agua también pueden ser clasificados atendiendo a la relación molar Na^+/Cl^- (Sulin 1946), de esta manera se obtiene un valor que al ser menor que la unidad, permite señalar que el agua puede ser definida como connata y en caso contrario del tipo meteórica. En la tabla 21, se presentan los valores obtenidos de la relación molar Na^+/Cl^- , mostrando que las muestras de aguas de formación de este estudio pertenecen a la clasificación de origen connata.

Tabla 21. Valores de la relación Na^+/Cl^- de las aguas de formación.

MUESTRAS	Na+ (meq/L)	Cl- (meq/L)	Na ⁺ /Cl ⁻
ME-194	360	429	0,8
ME-256	420	479	0,9
ME-337	429	505	0,9
ME-392	417	516	0,8
ME-212	414	494	0,8
ME-198	387	491	0,8
ME-1116	747	914	0,8
ME-207	693	714	0,9
ME-214	802	711	1,1
PA-165	557	627	0,9

En general se puede señalar que a través de los 3 métodos convencionales para la caracterización de las aguas de formación del Campo las Mercedes, estas son de origen connata del tipo clorurada sódica.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

En el desarrollo del método para la determinación de los ácidos carboxílicos por electroforesis capilar (CE) se estableció, que una de las etapas básicas de separación consiste en seleccionar la composición química del medio electroforético (BGE); puesto que la misma determinará la movilidad de los analitos dentro del capilar.

Factores como el voltaje y la concentración del surfactante, sólo afectan el tiempo total de análisis sin mejorar la separación, mientras que el control del pH permite llevar a cabo separaciones reproducibles.

El uso de sustancias cromóforas en el BGE con movilidad similar al de los analitos, permitió la separación por CE de los ácidos fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico.

El flujo electroosmótico (FEO) puede ser modificado a través de disolventes orgánicos como el metanol, que lo reducen mejorando la selectividad mediante la variación de la polaridad de la fase acuosa.

El orden de elución de los compuestos por CE está regido bajo la relación carga/tamaño del ion y un orden decreciente de movilidad electroforética.

Por medio de la interpretación de los parámetros de calidad del método desarrollado, se infiere que el mismo proporciona resultados precisos. Además el estudio estadístico t-student demostró que el método es robusto en la determinación de concentración.

La longitud de 254 nm no presentó la absorción de otros compuestos que los constituyentes de la mezcla ACC, por consiguiente los picos obtenidos representan cada uno de los ácidos estudiados.

El pretratamiento redujo la concentración de las especies Na^+ y Cl^- logrando la identificación del ácido acético en las muestras.

Los iones Na^+ y Cl^- de las aguas de formación del Campo las Mercedes poseen superioridad en concentración con respecto a los otros iones analizados.

El uso de las herramientas hidrogeoquímicas convencionales permitió clasificar las aguas de la zona de estudio como tipo clorurada sódica, asociada a aguas de origen connata sin factores de dilución de modo que, las muestras pertenecen a una misma familia y origen.

.

RECOMENDACIONES

1. Estudiar el efecto de otras sustancias cromóforas para mejorar la resolución del T_2 (formiato).
2. Desarrollar un método económico para la sustracción de concentraciones elevadas de cloruros en aguas de formación.
3. Desarrollar de un método para el análisis de los BTX, naftalenos, fenantrenos y fenoles por CE en las aguas.
4. Estudiar el efecto de la composición química del surfactante sobre el FEO.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdou, M., Carnegie, A., Mc Carthy, G., O`Keefe, M., Raghuraman, B. y Wei, W. (2011). Finding value in formation water. *Oilfield review Schlumberger*, v.23
- Agilent Technologies. (2010 a). *Organic Acids Solution Kit for the Agilent 7100 CE System*. Recuperado el 3 de Junio de 2015, de <http://www.chem.agilent.com/Library/technicaloverviews/Public/5990-5242EN.pdf>
- AgilentTechnologies. (2010b). En Agilent Technologie, *High Performance Capillary Electrophoresis*. Germany: Publicacion number 5990-3777EN. pp 87
- Agilent Technologies. (2013). *Familiarizacion con el modulo de espectos*. Alemania : Agilent Technologies
- Alltech Maxi-Clean™ Cartridges. (2009). Recuperado el 2 de Diciembre de 2015, de <http://www.obrnutafaza.hr/pdf/grace/Alltech/spe/Alltech-Maxi-Clean-Cartridges.pdf>
- Alves, M. y Yenny, N. (2007). Caracterización Dinámica del agua en formación en las arenas D de la Formacion Oficina del Campo Junin. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas, Venezuela.
- Angulo, B. (2012). *Manual de captación, conservación y preparación de muestras de hidrogeoquímica*. M- 0608. Los Teques. PDVSA Intevep.
- Angulo, B. (2015). Origen y evolucion de aguas asociadas a yacimientos petrolíferos en la Subcuenca Suroriental del Lago de Maracaibo. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

- Audemard, F. E. and Audemard, F. A. (2002). Structure of the Mérida Andes, Venezuela. Relations with the Southamerica-Caribbean geodynamics interaction. *Tectonophysics* , 345, 299-327.
- Azevedo, M., Pirassol, G., Fett, R. and Micke, G. (2014). Screening and determination of aliphatic organic acids in commercial Brazilian sugarcane spirits employing a new method involving capillary electrophoresis and a semi-permanent adsorbed polymer coating. *Food Research International*, 60, 123-130.
- A Venezuela. (1999). *A Venezuela* . Recuperado el 15 de Junio de 2015, de <http://www.a-venezuela.com/mapas/map/imag/cuencaspetroliferas.jpg>
- Barth, T. (1987 a). Quantitative Determination of Volatile Carboxylic Acids in Formation Waters by Isotachophoresis. *Analytical Chemistry* , 59, 2232-2237.
- Barth, T. (1987 b). Multivariate analysis of aqueous organic acid concentrations and geologic properties of North Sea reservoirs. *Chernometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2, 155-160.
- Barth, T. (1991). Organic acids and inorganic ions in waters from petroleum reservoirs, Norwegian continental shelf: A multivariate statistical analysis and comparison with American reservoir formation waters. *Applied Geochemistry*, 6, 1-15.
- Barth, T., Borgund, A. E. and Riss, M. (1992). Organic acids in reservoir waters--Relationship with inorganic ion. *Organic Geochemistry*, 4-6, 455-482.
- Blanco, C. (1998). *Electroforesis Capilar* . España: Universidad de Almería, Servicio de publicaciones Almería

- Boke, N., Siren, H. and Petrik, L. (2015). Fungal biofermentation of pine bark producín organic acids and their quantification with capillary electrophoresis. *Industrial Crops and Products*, 67, 41-48.
- Buchberger, W., Cousins, S. M. and Haddad, P. R. (1994). Optimisation of indirect UV detection in capillary zone electrophoresis of low-molecular-mass anion . *TrAC Trends in Analytical Chemistry* , 13, 313-319.
- Carothes, W. and Kharaka, Y. K. (1978). Aliphatic acid anions in oil-field waters—implications for origin of natural gas. *American Association Petroleum Geologists*, 62, 2441-2453.
- Carvallo, L. (1984). Estudio geoquímico de yoduro, bromuro, benceno y ácidos orgánicos totales en las aguas formacionales y de yodo y bromo en los crudos asociados de la Cuenca Oriental de Venezuela. Caracas, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.
- Caslavka, J. and Thormann, W. (2001). Electrophoretic separations in PMMA capillaries with uniform and discontinuous buffers. *Journal of Microcolumn Separations*, 13, 69-83.
- Castagnino, J. M. (1999). Electroforesis Capilar. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamerica*, Vol. XXXIII, 3, 297-329.
- Castro de Esperanza, M., Litter, M. y Mori, V. (2009). Metodos Espectrofotometricos UV-vis: *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsenico en agua y suelo*. pp 43. Argentina : CYTED.
- Chavé, K. E. (1960). Evidence on history of sea water from chemistry of deeper subsurface waters of ancient basins. *American Association of Petroleum Geologists*, 44, 357-370.

- Chopin, M. (2012). Principios Básicos de Electroforesis capilar: técnica analítica de separación de analitos. *Tecnología en salud*, Vol 1, Nº 2, 86-89.
- Collins, A. G. (1975). Geochemistry of oilfield waters. *Elsevier Scientific*, 496.
- Commons, W. (9 de Febrero de 2014). *File:3,5-dinitrobenzoic acid structure*. Recuperado el 2 de Enero de 2016, de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3,5dinitrobenzoic_acid_structure.svg
- Crossey, L. J. (1991). Thermal degradation of aqueous oxalate species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1515-1527.
- Custodio, E. y Llamas, R. (1973). Hidrología Subterránea. Barcelona : Reverté .
- Davis, S. y De Wiest, R. (1971). Hidrología. España: Ariel.
- Drever, J. Y. (1988). The Geochemistry of natural waters. New Jersey, USA.: Prentice Hall.
- Fisher, J. B. and Boles, J. R. (1990). Water–rock interaction in Tertiary sandstones, San Joaquin Basin, California, USA: diagenetic controls on water composition. *Chemical Geology*, 82, 83-101.
- Fujiwara, S. (1986). Determination of cinnamic acid and its analogs by electrophoresis in a fused silica capillary tube. *Analytical Chemistry* , 58,1811.
- Gómez, S., Sierra, I., Pérez, D. y Morante, S. (2010). *Análisis instrumental* . La Coruña: netbiblio
- González de Juana, C., Iturralde, J. y Picard, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Ediciones Foninves, tomos I y II,.

- Harris, C. (2003). *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona: Revete.
- Harrison, W. J. and Thyne, G. D. (1992). Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 565-586.
- Hem, J. (1970). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Segunda edición. Washintong D.C. USA. 362 p
- Hernández, E. (2005). Hidrogeoquímica de aguas formacionales de un transecto en dirección sureste en el área Guafita-La Victoria, Subcuenca de Apure.: (Trabajo Especial de Grado). Universiada Central de Venezuela. Instituto de Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias. Caracas, Venezuela.
- Hjertén, S.,Ellenbring, K., Kilar, F., Liao, J.L., Chen, A.J., Siebert, C.J. and Zhu, M.D (1987). *Carrie-free zone electrophoresis, displacement electrophoresis and isoelectric focusing in a high-performance electrophoresis apparatus,J. Chromatogr., 403,47.*
- Hitchon, B. and Friedman, I. (1969). Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1321-1349.
- Hunt, J. M. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Fracisco : W.H Freeman.
- Instituto Nacional de Estadística Español. (2008). Estadística e Indicadores del Agua. Recuperado el 2015 de Abril de 14, de <http://www.ine.es/revistas/cifraine/0108.pd>
- Kawamura, Y.K., Tannenbaum, E., Huizinga, B. J. and Kapián, I. R. (1985). Volatile organic acids generated from kerogen during laboratory heating. *Geochemical Journal*, 20, 51-59.

- Kharaka, Y., Carothers, W., R. and Rosenbauer, R. J. (1983). Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 397-422.
- Kharaka, Y. K. and Carothers, W. (1986). Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brines. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (eds. P. Fritz and J. C. Fontes). Elsevier, Amsterdam, vol. II, Chap. 2, pp. 305–360
- Kharaka, Y., Law, L. M., Carothers, W. and Goerlitz, D. F. (1986). In Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis. *SEPM Special Publication* , 38, 111-122.
- Kharaka, Y., Lundegard, P. D., Ambats, G., Evans, W. C. and L., B. J. (1993). Generation of aliphatic acid anions and carbon dioxide by hydrous pyrolysis of crude oils. *Applied Geochemistry* , 8, 317-324.
- Kharaka, Y. K. and Lundegard, P. D. (2000). Distribution and origin of organic ligands in subsurface waters from sedimentary basins. *Economic Geology*, 9, 119-132.
- Kharaka, Y. K. and Harnor, J. (2003). Deep fluids in the continents: I. Sedimentary Basins. *Treatise on Geochemistry*, Vol. 5, 16, 1-48.
- Kissin, I. G. y Pakhomov, S. (1967). Effect of high temperatures on the chemical composition on ground waters. *Geochemistry International*, 4, 295-308.
- Lapeña, M. R. (1990). *Tratamiento de aguas industriales: agua de procesos y residuales*. Barcelona : marcombo boizareu editores.
- Lewan, M. D. and Pittman, E. D. (1994). *Organic Acids in Geological Processes*. Berlin: Springer-Verlag.

- Li, X., Hou, D., Hu, G., Liu, C. and Tang, Y. (2003). Characteristics of Organic Components in Formation Waters and Their Relations to Natural Gas Reservoirs in Central Ordos Basin. *Chinese Journal of geochemistry*, vol. 22, 2, 116-122.
- Liu, C., Ma, T., Li, K. and Fang, X. (1996). *Separation of carboxylic acid in oilfield water by high performance capillary electrophoresis*. Recuperado el 3 de Junio de 2015, de en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-JHX602.006.htm
- Liu, C., Ma, T., Li, K. and Fang, X. (1997). *Indirect UV detection of short chain carboxylic acids in oil field water by high performance capillary zone electrophoresis*. Recuperado el 3 de Junio de 2015, de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15739416>
- MacGowan, D. B. and Surdam, R. C. (1988). Difunctional carboxylic acid anions in oilfield waters. *Organic Geochemistry*, 12, 245-259.
- MacGowan, D. B. and Surdam, R. C. (1990 a). Carboxylic acids and anions in formation waters, San Joaquin Basin and Louisiana Gulf Coast, U. S. A: Implications for clastic diagenesis. *Applied Geochemistry*, 5, 687-701.
- MacGowan, D. B. and Surdam, R. (1990 b). Importance of organic-inorganic interactions during progressive clastic diagenesis In Chemical Modeling of Aqueous Systems II. *American Chemical Society Symposium Series*, 416, 494-507.
- Mandel J y Stiehler R. (s.f) D, J. Res. Nat. Bur. Std., 1964, A53, 155
- Means, J. L. and Hubbard, N. (1987). Short-chain aliphatic acid anions in deep subsurface brines. *Organic Geochemistry*, 11, 177-197.
- Miller, J. y Miller, J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. España: Prentice Hall

- Montero, R. (1996). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos: Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas , Venezuela.
- Moore, C. H. (2001). Carbonate reservoirs, porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework. *Elsevier*, 145-154.
- Morell, I. y Hernández, F. (2000). El agua en Castellón un reto para el siglo XXI. Castellon : Universitat Jaume I
- Nieves, F. (2012). Análisis Integral de yacimientos para la reactivación de pozos en el campo las Mercedes en los yacimientos LPBB ME2, KOPQ ME 203, DEL Distrito Guárico. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, facultad de Ingeniería.
- Ordoñez, J. J. (2011). *Cartilla Tecnica: Ciclo Hidrologico*. Recuperado el 15 de Mayo de 2015, de http://www.gwp.org/Global/GWP-SAm_Files/Publicaciones/Varios/Ciclo_Hidrologico.pdf
- Pantsar-Kallio, M., Kuitunen, M. and Pentti, K. G. (1997). Application of capillary electrophoresis for determination of organic acids in waste waters. *Chemosphere*, Vol. 35, 7, 1509-1518.
- PDVSA-INTEVEP. (2011). *Código Geológico de Venezuela*. Recuperado el 15 de Junio de 2015, de <http://www.pdv.com/lexico/>
- Pirela, M. (2007). Manual de procedimiento para toma y toma de muestras de agua de formación de pozos estratigráficos de la Faja Petrolífera del Orinoco. Los Teques, Miranada, Venezuela: Intevp, Manual N°: M-0489,2007. p 18.

- Skoog A., Holler F. y Niernan T. (2001). Principios de análisis instrumental. Sección I pag 12
- Starinsky, A. (1983.). Strontium isotope evidence on the history of oilfield brines Mediterranean Coastal Plain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 687-695
- Sulin, V. (1946). Waters of petroleum formation in the system of natural waters. Moscow: Costoptekhizdat.
- Surdam, R. C., Boese, S. W. and Crossey, L. J. (1984). The chemistry of secondary porosity. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 37, 127-150.
- Tang, W. and Wu, M. (2007). The simultaneous separation and determination of five organic acids in food by capillary electrophoresis. *Food Chemistry*, 103, 243-248.
- Tarbuck, E. and Lutgens, F. (1993). *An Introducciòn to Physical Geology*. Canada: Macmillan Publishin Company.
- Toril, I. (1999). Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the north sea. *Chemosphere*, vol. 39,35,2593- 2606.
- Turcat, S., Mascalet. P. and Lissolo. T. (1994). Use of capillary electrophoresis to monitor concentrations of organic acids in snow and rain water. *The Science of the total environment*, 158, 21-29.
- Vásquez, Y. (1998). Caracterización geoquímica aguas de formación del Domo Sur, Campo Motatán, Cuenca del Lago de Maracaibo. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas, Venezuela

- Vera, O. (2003). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas de formación del transepto noroeste-Sureste del área Silvan-Silvestre, Cuenca de Barinas. Trabajo Especial de Grado. Universidas Central de Venezuela. Instituto de Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias. Caracas, Venezuela.
- Volcán, J. (2015). Evaluación hidrogeoquímica de las aguas formacionales del área Carabono, Campo PDVSA-SINOVENSA, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez ”. Trabajo Especial de Grado. Universidas Central de Venezuela. Instituto de Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias. Caracas, Venezuela
- Wauquier, J. P. (1994). El refino del petróleo. France : Technip.
- White, D. E. (1957). Magmatic, Connate and Metamorphic water. *Geological Society American Bulletin*, 68, 1659-1682.
- Wikipedia. (10 de Enero de 2001). *Wikipedia the free encyclopedia*. Recuperado el 10 de Marzo de 2016, de <https://en.wikipedia.org>

APÉNDICE

I. Curva de calibración de los cationes

Los cationes mayoritarios fueron determinados por un espectrómetro de absorción atómica modelo Perkin Elmer Precisely AAnalyst 200. En la tabla 22 se puede apreciar las condiciones del análisis

Tabla 22. Condiciones del EAA para las especies Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Condiciones	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Gases	Aire acetileno	Aire acetileno	Nitroso acetileno	Aire acetileno
λ (nm)	589,0	776,5	422,7	285,2
Slit (nm)	0,2-0,4	0,7-1,4	0,7	0,7
Tipo de nebulizador	Flujo cruzado	Flujo cruzado	Flujo cruzado	Flujo cruzado

Las especies catiónicas fueron determinadas mediante curvas de calibración adecuadas al LOL de cada elemento. A continuación se presentan las curvas de calibración por elemento.

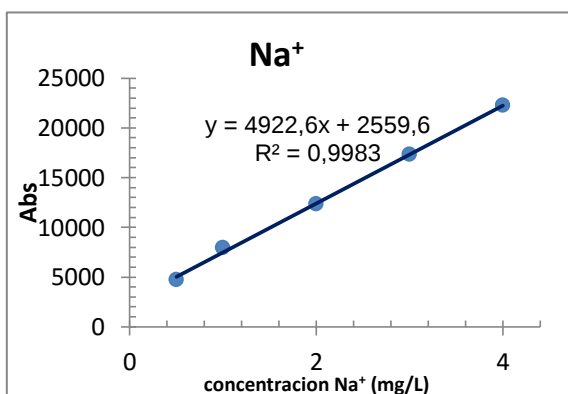


Figura 43. Curva de calibración del Na^+

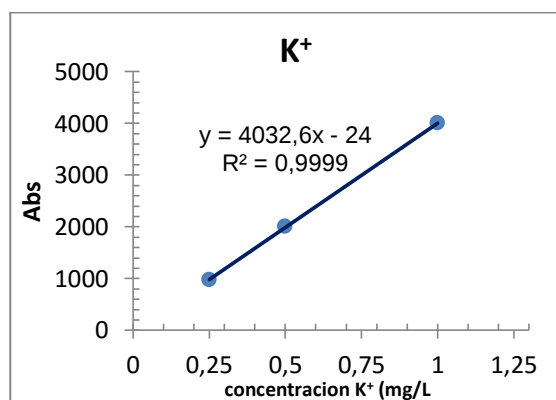


Figura 44. Curva de calibración del K^+

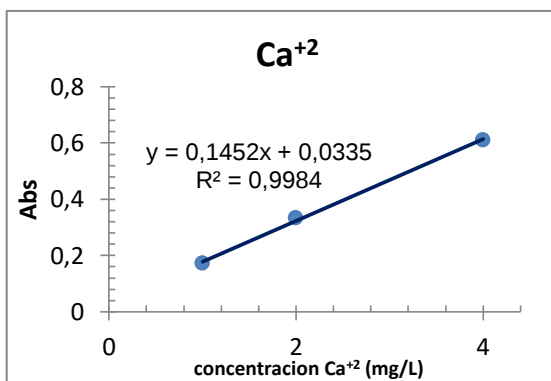


Figura 45. Curva de calibración del Ca^{2+}

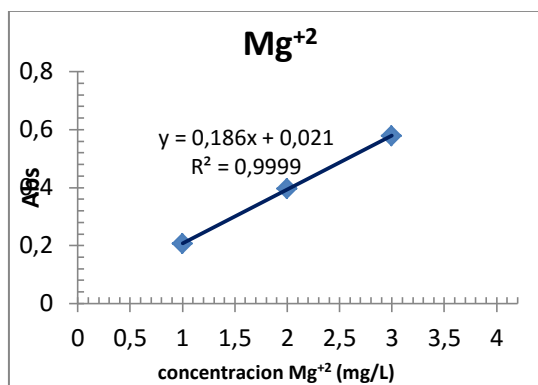


Figura 46. Curva de calibración del Mg^{2+}

II. Curva de calibración de los ácidos carboxílicos

Los ácidos formico, acético, propanoico, butanoico, oxálico y succínico fueron determinados, a través de un electroforesis capilar Agilente 7100, mediante curvas de calibración adecuadas al LOL de cada elemento. A continuación se presentan las curvas de calibración por ácido.

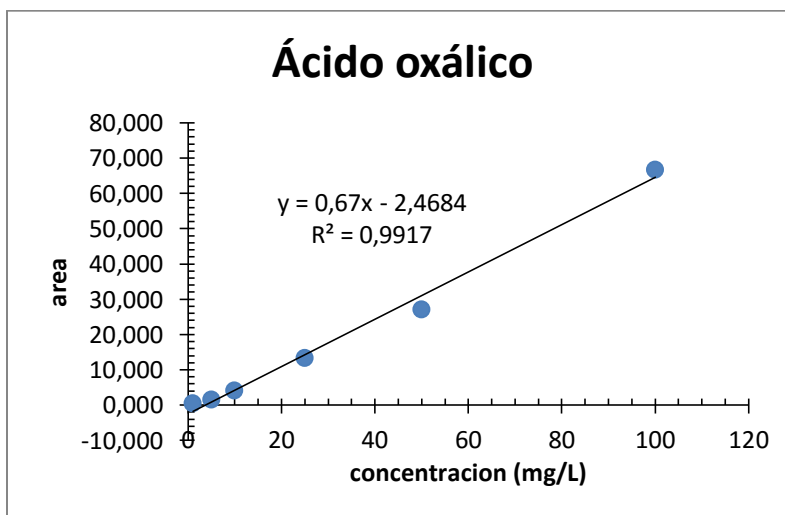


Figura 47. Curva de calibración del ácido oxálico

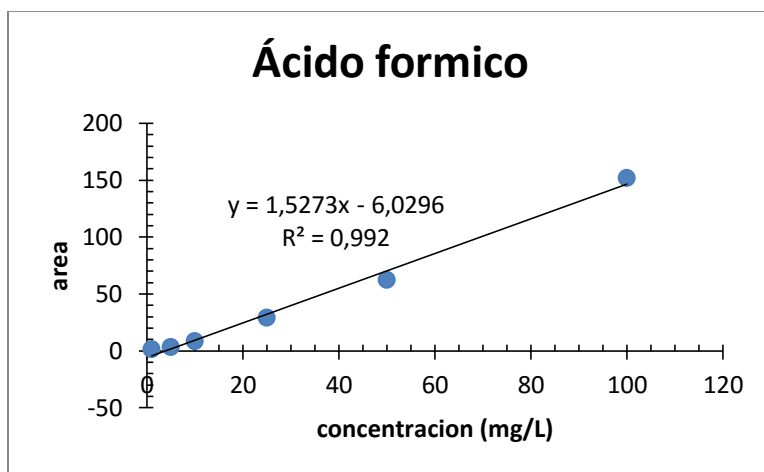


Figura 48. Curva de calibración del ácido fórmico

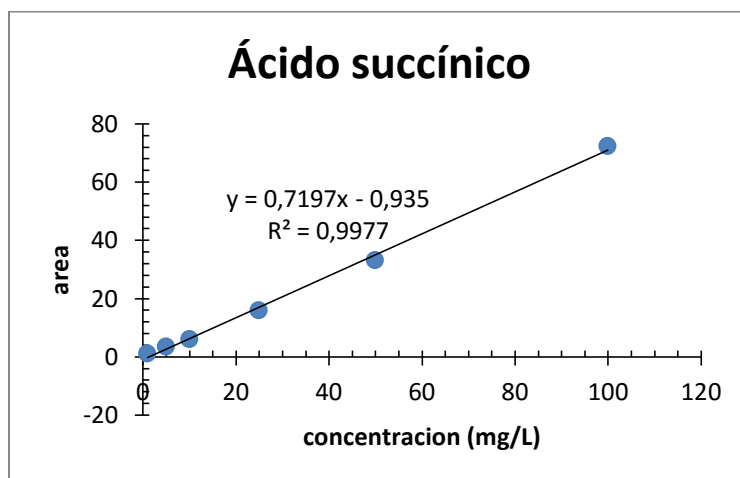


Figura 49. Curva de calibración del ácido succínico

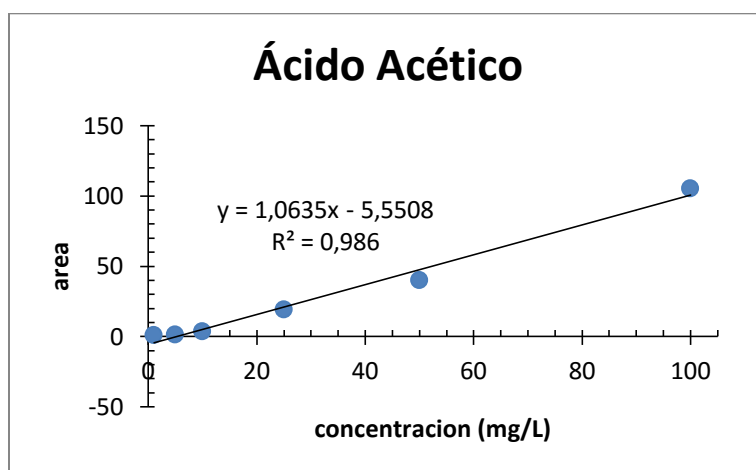


Figura 50. Curva de calibración del ácido acético

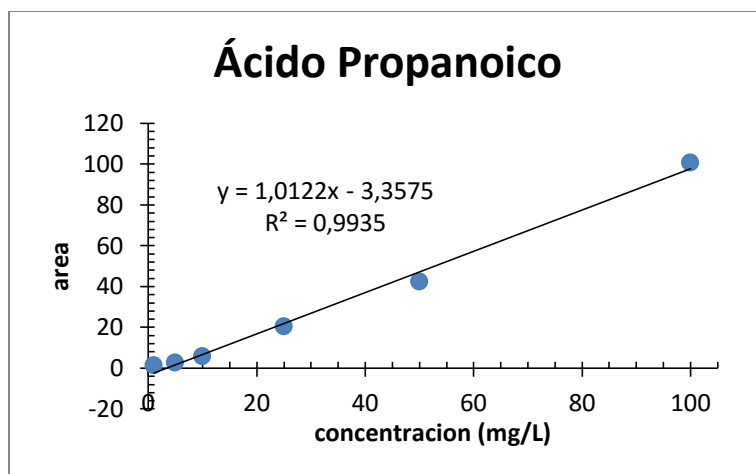


Figura 51. Curva de calibración del ácido propanoico

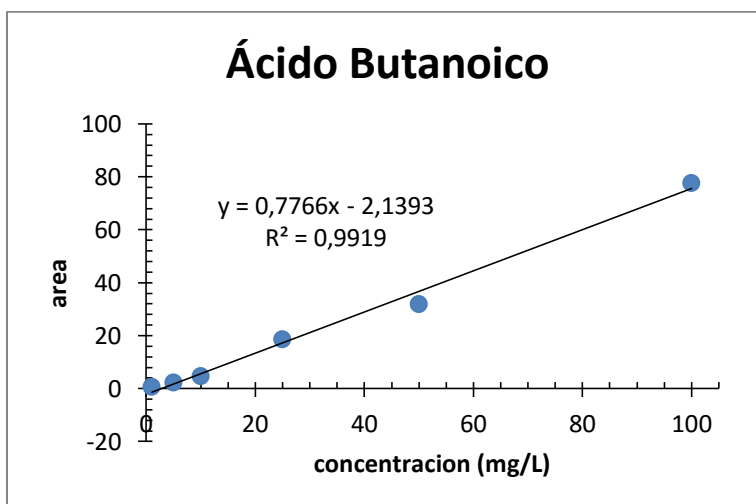


Figura 52. Curva de calibración del ácido butanoico

III. Electroferogramas de las muestras

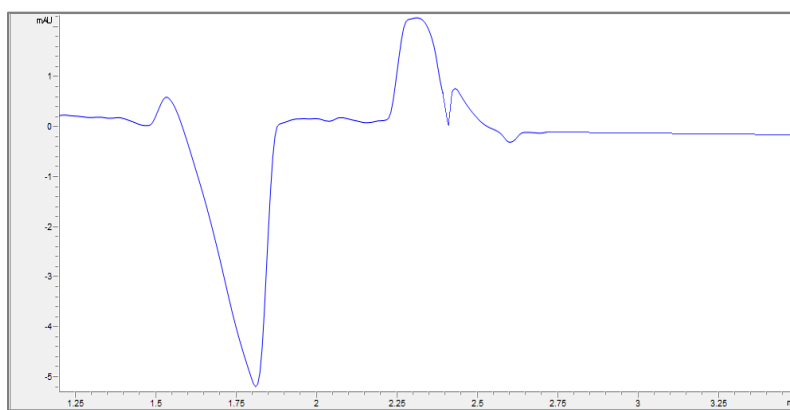


Figura 53. Electroferograma de la muestra ME-337

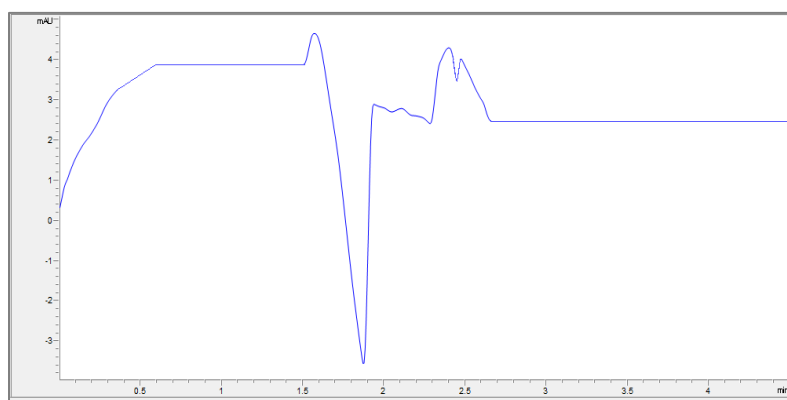


Figura 54. Electroferograma de la muestra ME-207

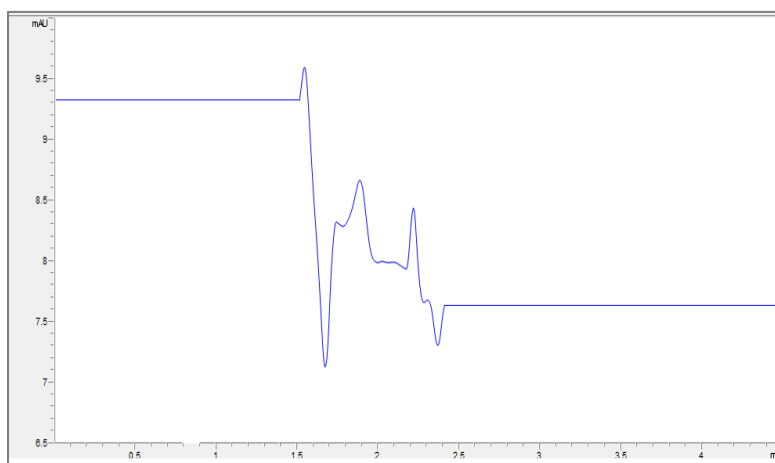


Figura 44. Electroferograma de la muestra ME-392

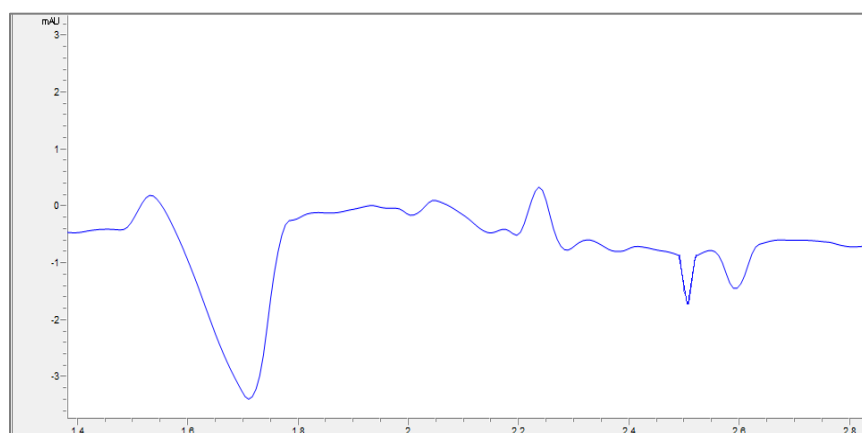


Figura 45. Electroferograma de la muestra ME-212

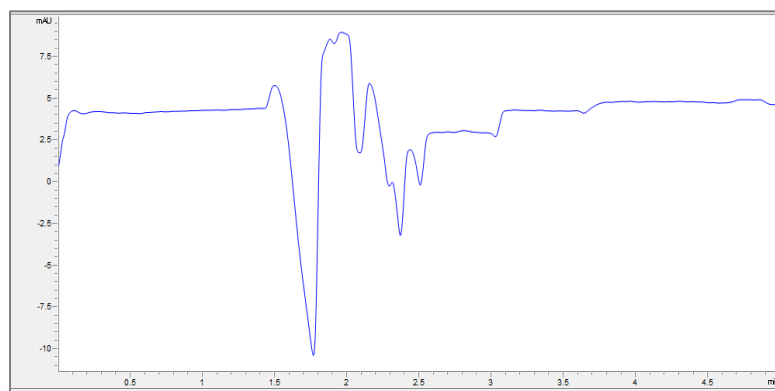


Figura 46. Electroferograma de la muestra ME-1116

IV. Reproducibilidad

Tabla 23. Reproducibilidad del pozo PA-165

Parámetro	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Promedio	Desv Estándar	CV
Na ⁺ (mg/L)	12820	12850	12750	12807	51	0,4
K ⁺ (mg/L)	583	592	587	587	5	0,8
Ca ⁺² (mg/L)	556	542	563	554	11	1,9
Mg ⁺² (mg/L)	160	159	150	157	6	3,6
Cl (mg/L)	22400	22200	22100	22233	153	0,7
SO ₄ ⁼ (mg/L)	3	2	3	3	1	21,7
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	521	533	505	520	14	2,7

V. Concentración del bicarbonato determinado por el método de la titulación ácido-base

Tabla 24. Concentración del bicarbonato en las aguas de formación del Campo Las Mercedes

Muestras	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
M-194	1.514
M-256	1.298
M-337	1334
M-392	1442
M-212	1298
M-198	1.154
M-1116	649
M-207	793
M-214	1.334
P-165	553