

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



## **CARACTERIZACIÓN DE BIOMARCADORES EN CRUDOS Y EN RESINAS TIPO I, CO-PRECIPITADAS CON LA FRACCIÓN DE ASFALTENOS**

Trabajo especial de grado presentado  
ante la ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la **Br. Ana K.  
Faraco E.**, para optar al título de  
Licenciada en Geoquímica.

Tutores: Profa. Liliana López.  
Profa. Patricia Lugo.

Caracas, Marzo de 2011

## ACTA

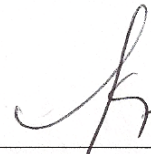
Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **CARACTERIZACIÓN DE BIOMARCADORES EN CRUDOS Y EN RESINAS TIPO I, CO-PRECIPITADAS CON LA FRACCIÓN DE ASFALTENOS**, presentado por la Br. Ana Karina Faraco Espinoza, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



---

Prof. Liliana López

Tutora



---

Prof. Patricia Lugo

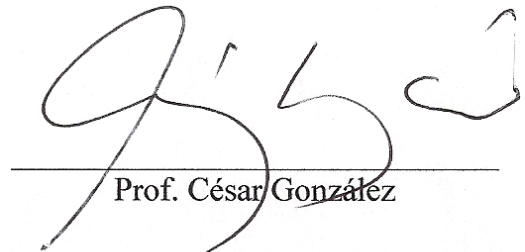
Tutora



---

Prof. María Antonieta Ranaudo

Jurado



---

Prof. César González

Jurado

**Dedicado a Dios, a mis padres  
Manuel Faraco y Magaly Espinoza,  
y a mis hermanas Jeanina Mendoza  
y Johanna Faraco...**

## AGRADECIMIENTOS

A dios por haberme guiado y protegido durante todo el trayecto hasta el cumplimiento de esta meta.

A la Universidad Central de Venezuela y al Instituto de Ciencias de La Tierra, por haberme ofrecido los recursos académicos que me permitieron desenvolverme durante toda mi carrera y sobre todo durante la ejecución de mi trabajo de tesis. Agradezco también a mis tutoras, la profesora Liliana López y la profesora Patricia Lugo, quienes me orientaron y me apoyaron desde el primer momento en que comenzó esta investigación, y a los profesores de proyecto Santiago Marrero y Williams Meléndez.

A los laboratorios de Geoquímica Orgánica del Petróleo y de Cromatografía de Gases y a todo su personal, María Gabriela García, César González, Fernanda Oduber y Luis Vilchez, por permitirme utilizar sus instalaciones y llevar a cabo los análisis.

Al proyecto FONACIT G2001000874-2001, titulado “Estudio de las fracciones pesadas en crudos y bitúmenes como herramienta de correlación y madurez de rocas madres de petróleo”, a través del cual se logró el financiamiento y la ejecución de este trabajo de investigación.

A todos mis familiares, muy especialmente a mis padres, Magaly Espinoza y Manuel Faraco y a mis hermanas Johanna Faraco y Jeanina Mendoza, quienes han estado conmigo en todas las circunstancias, queriéndome y respaldándome.

A mis amigas y amigos que siempre me apoyaron durante mi carrera y me brindaron su ayuda en cualquier situación, Jessica Pinto, Shirley Padrón, Alexmar Córdova, Khelymey Uzcategui, Nadeztha Hernandez, Albani Burbano, Katty Velásquez, Gibran Romero y Richard Henriquez. Gracias también a quien ha sido mi compañero de vida, quien siempre ha estado a mi lado y con quien ya había tenido la dicha de superar una etapa académica y que también formó parte de esta etapa universitaria, David Luna. Muchas gracias a todos.

## RESUMEN

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo general caracterizar y comparar los biomarcadores que se encuentran en la fracción de maltenos y aquellos asociados a la fracción denominada resinas tipo I, en seis muestras de crudo provenientes de los campos Boscán y Alturitas (Cuenca de Maracaibo), Guafita y Silvestre (Cuenca Barinas-Apure), y Junín y Ayacucho (Cuenca oriental de Venezuela), estas dos últimas muestras correspondientes a crudos biodegradados. La fracción de resinas I comprende a aquellas resinas que co-precipitan con los asfaltenos y que son obtenidas mediante extracción soxhlet con n-heptano; la retención de estos compuestos y de otras moléculas orgánicas como hidrocarburos saturados y aromáticos es posible debido a la existencia de estructuras de microporos en los asfaltenos. Para extraer la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos y de resinas I, se aplicó la metodología de separación SARA; posteriormente se obtuvo la distribución de n-alcenos e isoprenoides mediante Cromatografía de Gases con Detector de Ionización a la Llama (CG-FID), en tanto que los compuestos del tipo terpanos y esteranos se analizaron empleando Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas (CG-EM), adquiriéndose los iones  $m/z$  191 (terpanos),  $m/z$  177 (25-norhopanos) y  $m/z$  217 y 218 (esteranos). Los cromatogramas y fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I, mostraron como característica general tanto para crudos no biodegradados como para crudos con biodegradación, una respuesta o abundancia relativa menor a la generada por los hidrocarburos saturados de la fracción de maltenos, como reflejo de la menor concentración de estos compuestos en la fracción de resinas I. Se observó también que los n-alcenos retenidos en la estructura de los asfaltenos poseen una distribución en el rango de  $n-C_{14}$  a  $n-C_{34}$  con un predominio de los n-alcenos de mayor masa molecular y que se tiene una retención preferencial del isoprenoide fitano sobre el isoprenoide pristano. En los cromatogramas de saturados de la fracción de resinas I para los crudos biodegradados, se evidenció la distribución de n-alcenos del tipo unimodal desde  $n-C_{16}$  hasta  $n-C_{34}$  con una tendencia hacia los n-alcenos  $> n-C_{25}$ . La forma, distribución y relaciones de las señales de los fragmentogramas de terpanos se conserva tanto para la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos como para la de resinas I en todas las muestras. En las muestras sin biodegradación se mantuvo la proporción de los isómeros  $\alpha\beta$  y  $\alpha\alpha\alpha$  y de los isómeros S y R del esterano  $C_{29}$  en la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos y en la fracción de hidrocarburos saturados de resinas I, mientras que para las muestras de crudos biodegradados no fue posible establecer un comportamiento o tendencia general de los esteranos en la fracción de resinas I.

## ÍNDICE GENERAL

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo General .....	3
1.2. Objetivos Específicos .....	3
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
2.1. Fundamentos teóricos.....	4
2.1.1. Petróleo y crudo .....	4
2.1.2. Resinas tipo I y II .....	7
2.1.3. Naturaleza coloidal de la fracción de asfaltenos en el crudo .....	10
2.1.4. Procesos de alteración en el yacimiento .....	13
2.1.4. Biodegradación de las fracciones del crudo.....	16
2.1.4. Biomarcadores como indicadores de biodegradación .....	18
2.2. Antecedentes .....	21
<b>3. MARCO GEOLÓGICO Y GEOQUÍMICO .....</b>	<b>24</b>
3.1. Cuenca de Maracaibo.....	25
3.2. Cuenca Barinas-Apure .....	27
3.3. Cuenca Oriental.....	28
<b>4. MARCO METODOLÓGICO.....</b>	<b>30</b>
4.1. Selección de las muestras de crudo y separación de agua y sedimentos.....	30
4.2. Precipitación de asfaltenos .....	31
4.3. Obtención de la fracción de resinas tipo I .....	32
4.4. Separación de la fracción de maltenos y de la fracción de resinas I.....	32
4.5. Purificación de la fracción de hidrocarburos saturados.....	32
4.6. Caracterización molecular de biomarcadores asociados a resinas tipo I y a la fracción de maltenos .....	33
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>35</b>
5.1. Distribución de n-alcanos e isoprenoides para las muestras de crudos no biodegradados ...	35
5.2. Distribución de n-alcanos e isoprenoides para las muestras de crudos biodegradados.....	45
5.3. Terpanos en las muestras de crudos no biodegradados .....	49
5.4. Terpanos en las muestras de crudos biodegradados.....	57
5.5. Esteranos en las muestras de crudos no biodegradados .....	66

5.6. Esteranos en las muestras de crudos biodegradados .....	74
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>78</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>81</b>
<b>8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>
<b>9. APÉNDICES.....</b>	<b>85</b>
<b>Apéndice 1.</b> Relaciones de biomarcadores (n-alcenos) empleadas como indicadores de fuente de materia orgánica y condiciones rédox.....	85
<b>Apéndice 2.</b> Relaciones de biomarcadores (isoprenoides) empleadas como indicadores de condiciones rédox, madurez y migración.....	86
<b>Apéndice 3.</b> Relaciones de biomarcadores (terpanos) empleadas como indicadores de fuente de materia orgánica, condiciones rédox, madurez, condiciones de salinidad y biodegradación .....	87
<b>Apéndice 4.</b> Relaciones de biomarcadores (esteranos) empleadas como indicadores de fuente de materia orgánica, litología y madurez.....	88
<b>Apéndice 5.</b> Condiciones de operación del Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 6890N y del Espectrómetro de Masas MS Agilent 5973.....	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de resina extraída de un crudo venezolano (Murgich et al., 1996).....	6
<b>Figura 2.</b> Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de asfalteno extraída de un crudo venezolano (Murgich et al., 1996).....	7
<b>Figura 3.</b> Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral (Navarro et al., 2004).....	9
<b>Figura 4.</b> Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista frontal y lateral (Navarro et al., 2004).....	9
<b>Figura 5.</b> Modelo tridimensional de un agregado resina-asfalteno (Murgich et al., 1996) .....	12
<b>Figura 6.</b> Efecto de las resinas I y II en el punto de floculación del crudo Hamaca, expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación en función de la concentración en porcentaje de resinas (Carnahan, 1999).....	12
<b>Figura 7.</b> Escala de biodegradación de hidrocarburos (Peters y Moldowan, 1993).....	19
<b>Figura 8.</b> Ubicación de los campos Boscán y Alturitas en la Cuenca de Maracaibo, y los campos Guafita y Silvestre, en la cuenca Barinas-Apure (Modificado de WEC, 1997).....	24
<b>Figura 9.</b> Ubicación de los campos Junín (Zuata) y Ayacucho (Hamaca) en la Cuenca Oriental de Venezuela (Modificado de WEC, 1997) .....	25
<b>Figura 10.</b> Representación esquemática de la metodología experimental.....	34
<b>Figura 11.</b> Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra ALT-17X: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I .....	38
<b>Figura 12.</b> Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra GF-22: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I .....	39
<b>Figura 13.</b> Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra SSW-2: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I .....	40
<b>Figura 14.</b> Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra B-240: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I .....	41
<b>Figura 15.</b> Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra HAM-2X: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I .....	46
<b>Figura 16.</b> Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra IZZ-125: a) saturados de	



la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I .....	47
<b>Figura 17.</b> Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra ALT-17X: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.....	51
<b>Figura 18.</b> Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra GF-22: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I .....	52
<b>Figura 19.</b> Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra SSW-2: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I .....	53
<b>Figura 20.</b> Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra B-240: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I .....	54
<b>Figura 21.</b> Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra HAM-2X: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I .....	58
<b>Figura 22.</b> Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en maltenos para la muestra HAM-2X: a) m/z: 191, b) m/z: 177 .....	59
<b>Figura 23.</b> Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I para la muestra HAM-2X: a) m/z: 191, b) m/z: 177 .....	60
<b>Figura 24.</b> Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra IZZ-125: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I .....	61
<b>Figura 25.</b> Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en maltenos para la muestra IZZ-125: a) m/z: 191, b) m/z: 177 .....	62
<b>Figura 26.</b> Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I para la muestra IZZ-125: a) m/z: 191, b) m/z: 177 .....	63
<b>Figura 27.</b> Gráfico de porcentaje de homohopanos en la fracción de maltenos y de resinas I: a) HAM-2X, B) IZZ-125 .....	65
<b>Figura 28.</b> Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra ALT-17X: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I .....	67
<b>Figura 29.</b> Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra GF-22: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I .....	68
<b>Figura 30.</b> Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra SSW-2: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.....	69
<b>Figura 31.</b> Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra B-240: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I .....	70

<b>Figura 32.</b> Gráfico de correlación de las relaciones de madurez térmica del esterano C <sub>29</sub> para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 .....	<b>72</b>
<b>Figura 33.</b> Diagrama ternario de la abundancia relativa de los esteranos regulares C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> y C <sub>29</sub> de la fracción de maltenos y de resinas I para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 .	<b>73</b>
<b>Figura 34.</b> Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra HAM-2X: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I .....	<b>75</b>
<b>Figura 35.</b> Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra IZZ-125: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I .....	<b>76</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Características de los crudos provenientes de los campos Boscán, Alturitas, Guafita, Silvestre, Junín y Ayacucho .....	<b>30</b>
<b>Tabla 2.</b> Muestras de crudo seleccionadas, nomenclatura del pozo y peso inicial.....	<b>31</b>
<b>Tabla 3.</b> Cálculo de las relaciones <b>A</b> , <b>B</b> y <b>C</b> para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 .....	<b>37</b>
<b>Tabla 4.</b> Cálculo de los índices CPI y OEP para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 .....	<b>42</b>
<b>Tabla 5.</b> Relaciones de n-alcános e isoprenoides para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 .....	<b>43</b>
<b>Tabla 6.</b> Cálculo de las relaciones <b>A</b> , <b>B</b> y <b>C</b> para las muestras HAM-2X e IZZ-125 .....	<b>48</b>
<b>Tabla 7.</b> Relaciones de n-alcános e isoprenoides para las muestras HAM-2X e IZZ-125 .....	<b>49</b>
<b>Tabla 8.</b> Nomenclatura empleada para la identificación de terpanos .....	<b>50</b>
<b>Tabla 9.</b> Relaciones de terpanos para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.....	<b>55</b>
<b>Tabla 10.</b> Relaciones de terpanos para las muestras HAM-2X e IZZ-125 .....	<b>64</b>
<b>Tabla 11.</b> Nomenclatura empleada para la identificación de esteranos.....	<b>66</b>
<b>Tabla 12.</b> Relaciones de esteranos para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 .....	<b>71</b>
<b>Tabla 13.</b> Relaciones de esteranos para las muestras HAM-2X e IZZ-125.....	<b>77</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

El petróleo consiste en una mezcla natural de hidrocarburos en estado gaseoso, líquido, sólido y semisólido, originado por la migración y entrapamiento en la roca yacimiento, del bitumen liberado por la roca fuente. La fracción líquida denominada crudo, está constituida por hidrocarburos saturados y aromáticos y compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y de alta masa molecular, llamados resinas y asfaltenos, los cuales contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (Tissot y Welte, 1984).

Los asfaltenos son definidos operacionalmente como las macromoléculas solubles en tolueno e insolubles en n-heptano o n-pentano (Badre et al., 2006). La interacción entre partículas de asfaltenos generan agregados, los cuales poseen estructuras de microporos que pueden adsorber otras moléculas orgánicas como las resinas (León et al., 2002). Estos compuestos denominados resinas, se definen de acuerdo al método mediante el cual son separados de los asfaltenos, como resinas tipo I o resinas tipo II; aquellas resinas que co-precipitan con los asfaltenos y son obtenidas mediante extracción soxhlet se denominan resinas tipo I, mientras que las obtenidas a partir de los maltenos mediante cromatografía de columna, son catalogadas como resinas tipo II (Ranaudo, 2006).

Las características del crudo pueden variar por procesos de alteración que ocurren cuando éste se encuentra en la roca yacimiento. Uno de estos procesos conocido como biodegradación (ataque selectivo de ciertos hidrocarburos por parte de los microorganismos presentes en el yacimiento), afecta la composición molecular y las propiedades físicas y químicas del crudo, disminuyendo la concentración de compuestos de baja masa molecular en las fracciones de saturados y aromáticos, e incrementando las fracciones polares (resinas y asfaltenos), la viscosidad, la densidad del crudo, la concentración de azufre y la acidez (Larter et al., 2003; Peters et al., 2005).

Una vez que la concentración y distribución de las moléculas de hidrocarburos saturados y aromáticos han sido afectadas por los microorganismos, su uso como biomarcadores se ve limitado. Según Peters et al. (2005), los valores de algunas relaciones empleadas para determinar tipo de materia orgánica precursora y ambiente de sedimentación (p ej. oleanano/C<sub>30</sub>hopano),

litología de la roca fuente (p. ej.  $C_{27}$ diasterano/ $C_{27}$ esterano), madurez (p. ej.  $C_{31}$  22S/22S+22R homohopano) y condiciones paleoambientales (p. ej.  $10 \times$ gammacerano/gammacerano+ $C_{30}$ Hopano y  $C_{35}S/C_{34}S$  homohopanos) pueden verse modificados por el efecto de la biodegradación. El hecho de que estas relaciones se vean afectadas deriva en que no puedan ser aplicadas para obtener información confiable del crudo, lo cual, restringe la caracterización y correlaciones que puedan ser efectuadas, y por tanto, su utilidad en la exploración.

Sin embargo, partiendo de afirmaciones como las León et al., 2002, quienes indican que los asfaltenos poseen la capacidad de retener y ocluir moléculas orgánicas (como resinas del tipo I y biomarcadores asociados), además de que son considerados resistentes a la degradación microbial existe la posibilidad de que estas moléculas puedan presentar una mayor resistencia a procesos de alteración secundaria como la biodegradación. En base a estas proposiciones, se plantea el análisis de los biomarcadores asociados a la fracción de resinas tipo I, lo cual permitirá definir la factibilidad de emplear la información aportada por estos compuestos como una posible herramienta para la caracterización en crudos biodegradados.

En este estudio, se emplearán muestras de crudos biodegradados y no biodegradados, provenientes de los campos Boscán y Alturitas (Cuenca de Maracaibo), Guafita y Silvestre (Cuenca Barinas-Apure), y Junín y Ayacucho (Cuenca oriental de Venezuela), las cuales serán analizadas mediante Cromatografía de Gases con detector de ionización a la llama (CG-FID) y Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas (CG-EM).

Para llevar a cabo esta investigación, se plantea el siguiente objetivo general, además de los objetivos específicos señalados a continuación:

### **1.1. Objetivo general**

Caracterizar y comparar los biomarcadores que se encuentran en la fracción de maltenos y los asociados a resinas tipo I, para crudos alterados y no alterados por la biodegradación.

### **1.2. Objetivos específicos**

- Identificar los biomarcadores presentes en la fracción de maltenos y en las resinas tipo I, analizados mediante CG-FID y CG-EM.
- Establecer diferencias y/o semejanzas moleculares entre los biomarcadores de la fracción de maltenos y los asociados a resinas tipo I.
- Comparar las características de los biomarcadores de la fracción de maltenos y aquellos relacionados con las resinas tipo I, entre muestras de crudos biodegradados y no biodegradados
- Proponer la factibilidad del uso de la información generada por los biomarcadores asociados a las resinas tipo I, para la caracterización de crudos biodegradados.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Fundamentos teóricos

Dentro de este apartado se expondrán los fundamentos teóricos más importantes derivados a partir de la bibliografía consultada, relacionados con el petróleo, el crudo y sus fracciones constituyentes (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), al igual que los procesos de alteración que ocurren en el yacimiento y la aplicación de herramientas (como biomarcadores) para obtener información proveniente de los crudos.

#### 2.1.1. *Petróleo y crudo*

El petróleo es una mezcla natural conformada principalmente por hidrocarburos además de compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno; de igual manera, incluye compuestos que contienen elementos metálicos como hierro, vanadio y níquel (Mullins et al., 2007). Esta mezcla posee fracciones en diversos estados físicos: una fracción sólida o semi-sólida (asfalto, bitumen), líquida (crudo) y gaseosa (gas natural).

La fracción líquida (correspondiente al crudo), está constituida por hidrocarburos saturados y aromáticos y por compuestos heteroatómicos poliaromáticos, denominados resinas y asfaltenos, los cuales poseen estructuras más complejas y de alta masa molecular; estas moléculas contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (Tissot y Welte, 1984).

Este grupo de componentes puede ser ordenado de forma creciente en función de su polaridad de la siguiente manera: Saturados < Aromáticos < Resinas < Asfaltenos, siendo conocida esta clasificación como SARA, por las siglas de sus componentes. La clasificación SARA, está referida a la obtención de las distintas fracciones mediante la precipitación de los asfaltenos (inducida por la adición de un alcano de baja masa molecular) y la extracción con solventes de diferentes polaridades mediante cromatografía de columna del resto de las fracciones (a partir de los maltenos). A continuación, se especifican las características de las diversas fracciones del crudo:

*Saturados:* Los hidrocarburos son sustancias formadas principalmente por carbono e hidrógeno (además de oxígeno, azufre y nitrógeno en menor proporción). Aquellos que sólo contienen enlaces sencillos son denominados alcanos o hidrocarburos saturados, los cuales poseen el máximo número de hidrógenos que es posible enlazar a los carbonos (Wade, 2004). Este grupo de compuestos está formado por especies lineales (n-parafinas), alcanos ramificados (isoparafinas) y cicloalcanos (también denominados naftenos). Los cicloalcanos son las estructuras moleculares más comunes del crudo; por su parte, los hidrocarburos tipo parafinas son el segundo constituyente más común (Hunt, 1979).

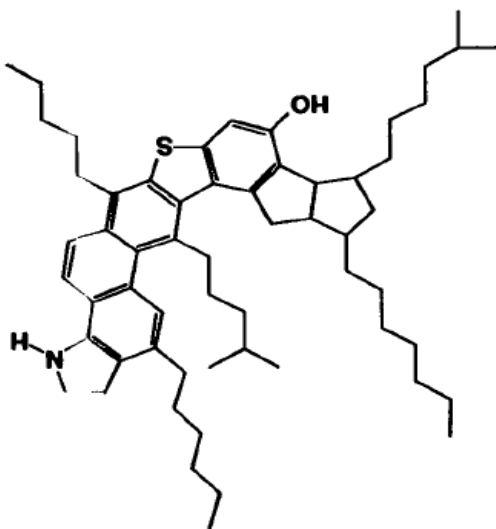
*Aromáticos:* Un compuesto aromático se puede definir como un compuesto cíclico que contiene dobles enlaces conjugados y que tiene una energía de resonancia inusualmente elevada (Wade, 2004). El tolueno y metilxileno son los compuestos aromáticos más frecuentes en el crudo aunque también se hallan algunos de los denominados hidrocarburos aromáticos policíclicos. De igual manera, se presentan compuestos aromáticos que incluyen azufre tales como los tioles, tiofenos y benzotiofenos; por su parte, los compuestos con nitrógeno están constituidos por pirroles, indoles, piridinas, quinolinas y carbazoles y los de oxígeno corresponden principalmente a anillos ácidos (Hunt, 1979).

*Resinas:* Las resinas comprenden aquella fracción del crudo insoluble en propano líquido (a temperaturas que no exceden los 21 °C) pero completamente soluble en el crudo, incluyendo fracciones livianas (Hunt, 1979; Speight, 2007). Pueden encontrarse en forma de líquidos viscosos o sólidos amorfos y ser de colores claros a oscuros (Hunt, 1979).

Las moléculas de resinas contienen unidades básicas de anillos aromáticos, grupos alquilos (mayormente grupos metil y un menor número de cadenas largas), ramificados, y cicloalquilos, además de algunos grupos polares que incluyen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno; incluyen también una cantidad menor de ácidos, ésteres y éteres (Tissot y Welte, 1984). Adicionalmente, las fracciones de resinas y asfaltenos poseen una gran cantidad de metales como vanadio y níquel (Tissot y Welte, 1984).

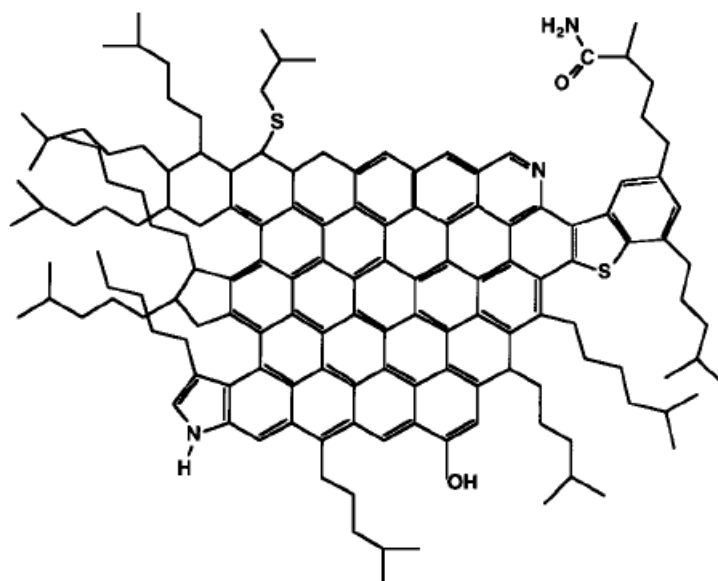


Murgich et al. (1996), propusieron un modelo molecular de las resinas extraídas de un crudo venezolano, donde se puede observar la presencia de anillos aromáticos condensados con sustituyentes alquílicos y heteroátomos como O, S y N. La figura 1 ejemplifica el modelo propuesto.



**Figura 1.** Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de resina extraída de un crudo venezolano (Murgich et al., 1996).

*Asfaltenos:* Según Badre et al. (2006), los asfaltenos son sólidos friables e infusibles, de color marrón oscuro a negro, suspendidos en el crudo mediante la formación de coloides. En términos de solubilidad, los asfaltenos se definen como la fracción polar del crudo insoluble en parafinas de baja masa molecular (como el heptano), y soluble en solventes de cierta polaridad como tolueno, xileno, tetrahidrofurano y diclorometano (Hunt, 1979). En cuanto a su estructura, los asfaltenos poseen una gran cantidad de anillos aromáticos y nafténicos condensados que pueden estar sustituidos con grupos alquílicos; contienen también heteroátomos como S, N y O y trazas de metales como hierro, vanadio y níquel (Tissot y Welte, 1984). La cantidad de anillos aromáticos condensados en los asfaltenos es mucho mayor que en las resinas, pudiendo tener según Groenzin y Mullins (1999), desde 4 hasta 20 anillos bencénicos, de hecho, en comparación a las resinas, hay un incremento de la masa molecular, de la aromaticidad y del contenido de compuestos con N y S (Hunt, 1979). Murgich et al. (1996), propusieron también un modelo molecular para los asfaltenos provenientes de un crudo venezolano el cual puede observarse en la figura 2.



**Figura 2.** Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de asfalteno extraída de un crudo venezolano (Murgich et al., 1996).

Algunas características de los asfaltenos, como por ejemplo su alta porosidad, les confieren la capacidad de adsorber y ocluir otras especies orgánicas, tales como hidrocarburos saturados y aromáticos y resinas (León et al, 2002; Liao et al., 2005; Rahmani et al., 2005).

### ***2.1.2. Resinas tipo I y tipo II***

En función del método experimental de obtención de las resinas, éstas pueden ser clasificadas como resinas I y resinas II (Carnahan, 1999; Ranaudo, 2006; Speight, 2007). Las resinas I corresponden a aquella fracción que co-precipita con los asfaltenos y que puede ser separada mediante extracción soxhlet de los asfaltenos que aún no han sido lavados utilizando n-heptano como solvente; luego, mediante destilación del solvente se obtienen las resinas tipo I (Carnahan, 1999). Por su parte, las resinas II son aquellas que permanecen con la fracción de maltenos tras la precipitación de los asfaltenos. Éstas pueden ser extraídas aplicando cromatografía de columna y utilizando una mezcla polar de solventes para eluirlas (Speight 2007).

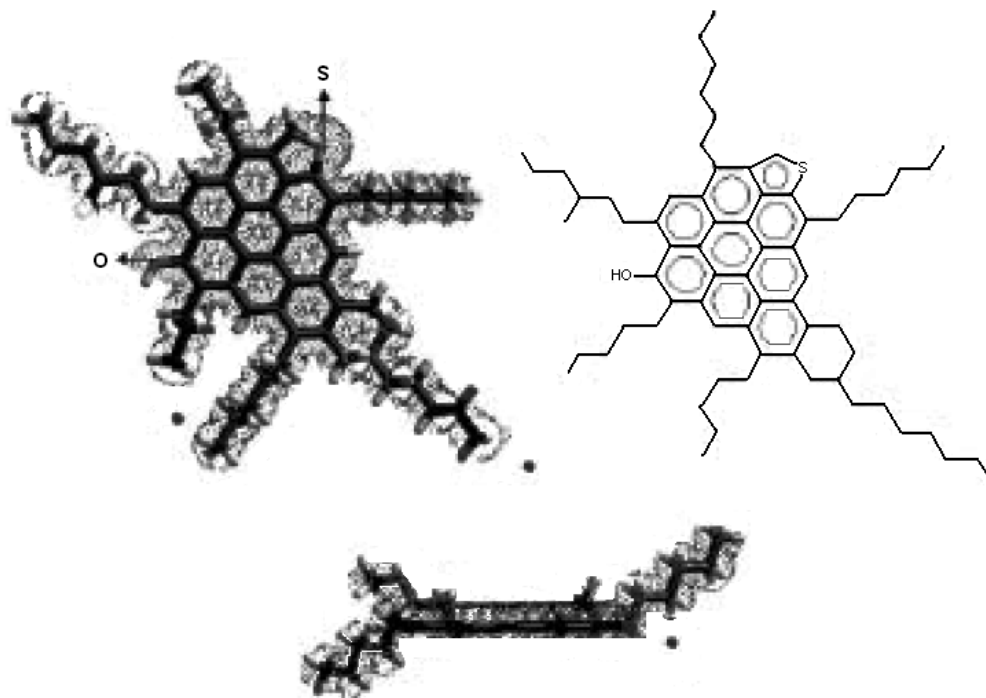
A pesar de la existencia de esta clasificación operacional, algunos investigadores consideran que ambas resinas (I y II), se tratan de la misma fracción, sólo que aquellas que co-precipitan con los asfaltenos, han quedado adsorbidas en sus microporos. Sin embargo, estudios realizados con el objetivo de aislar y caracterizar a las resinas I y II, han establecido diferencias estructurales y

moleculares entre ellas (Navarro et al., 2004; Valbuena, 2009).

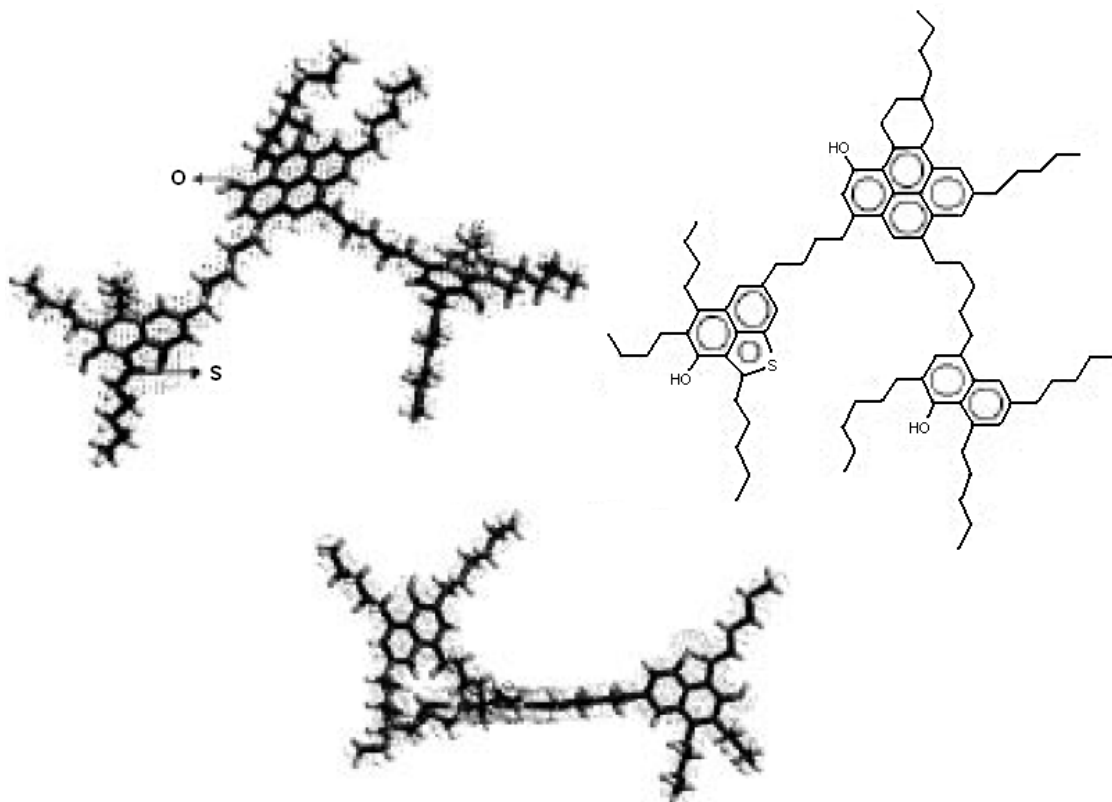
Navarro et al. (2004), llevaron a cabo la caracterización molecular y físico química de las fracciones de resinas I y II y de los asfaltenos del crudo Castilla, empleando análisis moleculares y técnicas analíticas como análisis elemental, espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (IR-TF), difracción de rayos X (DRX), masa molecular por cromatografía de permeación por gel (CPG), osmometría de presión de vapor (VPO) y resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN). A partir de los resultados obtenidos, establecen las siguientes características estructurales para cada tipo de resina:

- Ambos tipos de resinas tienen una concentración de azufre muy similar, mientras que las resinas II presentan el doble de concentración de nitrógeno, oxígeno y de metales (Ni-V), lo que permite concluir que éstas últimas deben presentar un mayor número de centros polares.
- Las resinas I tienen una masa molecular promedio que oscila entre 500 y 900 daltons, y las resinas II entre 700 y 1300 daltons.
- El número de carbonos aromáticos por molécula, cantidad de anillos aromáticos por molécula promedio y el factor de aromaticidad, son mayores en las resinas II que en las resinas I, lo que indica que las primeras tienen una estructura con mayor aromaticidad.
- El índice de condensación es mayor para las resinas I en comparación a las resinas II. Las resinas I poseen una estructura aromática más condensada, con sus anillos aromáticos totalmente asociados, lo cual le da una mayor estabilidad y facilidad de interactuar con las moléculas de asfaltenos, formando agregados.
- La longitud de las cadenas alquílicas muestra que las resinas II tienen un mayor número de carbonos asociadas a ellas, es decir, una mayor longitud de las mismas.

En función de las características estructurales y moleculares halladas, Navarro et al. (2004) proponen las estructuras para las resinas I y II que se observan en las figuras 3 y 4.



**Figura 3.** Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral (Navarro et al., 2004).



**Figura 4.** Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista frontal y lateral (Navarro et al., 2004).

En un estudio de caracterización más reciente, desarrollado por Valbuena (2009), se encontraron diferencias en las características moleculares promedio de las resinas I y II de los crudos inestables Furrial y Ceuta, y los estables Cerro Negro y Hamaca, a través de estudios de caracterización molecular como VPO, análisis elemental (C, N, H, S y O), IR-TF y RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ). Entre los aspectos más importantes dentro de este estudio, se encuentran las siguientes conclusiones:

- Las resinas tipo II de todos los crudos estudiados presentan mayor masa molar promedio que las resinas tipo I, con valores entre  $(452 \pm 40)$  y  $(755 \pm 65)$  g/mol para las resinas tipo II y  $(394 \pm 32)$  y  $(624 \pm 55)$  g/mol para las resinas tipo I.
- Con respecto a los elementos N, S y O, se tiene que: no se encontraron diferencias en cuanto a la concentración de N entre las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo (a excepción del crudo Hamaca que presentó un incremento del 30% en la resina II). Las resinas tipo II, de todos los crudos estudiados, presentan una mayor concentración de O y S que las tipo I (con excepción de las resinas del crudo Cerro Negro que no presentaron diferencias en la concentración de S); esto sugiere que las resinas tipo II presentan mayor cantidad de centros polares que las resinas tipo I.
- Las resinas tipo II funcionan como las responsables de la dispersión de las partículas de asfaltenos en la matriz del crudo, ya que la cantidad y longitud de sus sustituyentes alquílicos y/o nafténicos, representan un impedimento estérico entre ellas, inhibiendo su agregación y posterior precipitación.
- Las resinas tipo II permanecen en los maltenos, al precipitar a los asfaltenos, dado que poseen mayor cantidad y longitud de sustituyentes alquílicos y/o nafténicos que las resinas tipo I, lo que las hacen más solubles en el exceso de n-heptano empleado para la obtención de los asfaltenos del crudo.

### ***2.1.3. Naturaleza coloidal de la fracción de asfaltenos en el crudo***

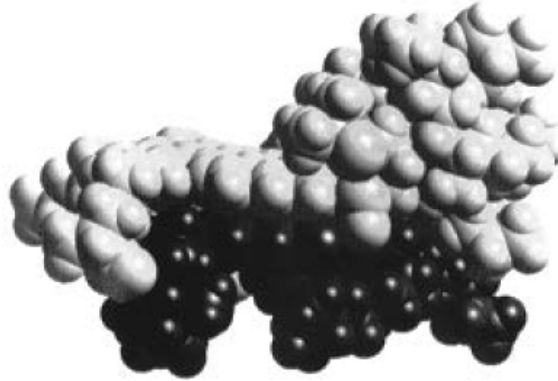
Badre et al. (2006), señalan que los asfaltenos se encuentran suspendidos en el crudo mediante la formación de coloides. Una suspensión coloidal, es un sistema físico-químico compuesto por una fase continua, y otra dispersa en forma de partículas, cuyo límite de tamaño es difícil de especificar, pero podrían encontrarse entre  $1\mu\text{m}$  a  $1\text{ nm}$  aproximadamente (Castellan, 1998). En

función de la estructura molecular de los asfaltenos, el agente dispersante, debe corresponder a un hidrocarburo aromático de alta masa molecular (Murzakov et al., 1980). Este agente dispersante, debe poseer la capacidad de establecer interacciones tanto con las especies presentes en el crudo, como con la superficie de los asfaltenos.

Murzakov et al. (1980), elaboraron un estudio para determinar la influencia de las resinas en la estabilidad coloidal de los asfaltenos, encontrando que cuando se incrementa la concentración de resinas, éstos sistemas se vuelven más estables, indicando que las resinas, las cuales poseen superficies muy activas, estabilizan los sistemas dispersos de asfaltenos. Según Murgich et al. (1996), entre las moléculas de resinas y asfaltenos, existen una serie de interacciones constituidas principalmente por las atracciones entre sus planos aromáticos, además del efecto combinado de las repulsiones estéricas y las fuerzas de atracción de van der Waals.

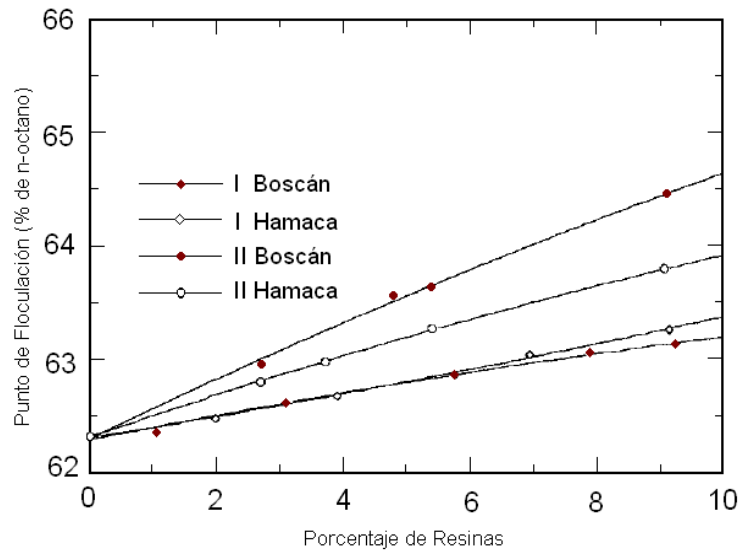
León et al. (2002), propusieron un modelo que describe el proceso de estabilización de los asfaltenos por parte de las resinas: primero, se forma una capa de resinas sobre la superficie de los asfaltenos, luego, las resinas penetran en los microporos de las estructuras de los asfaltenos, promoviendo el rompimiento de las partículas de asfaltenos; por último, ocurre el proceso de difusión de las partículas resina-asfaleno en el solvente (maltenos).

Speight (2007) indica que cuando las resinas y asfaltenos se presentan juntos, uno de los mecanismos por los cuales ocurre la interacción, son los denominados puentes de hidrógeno, y que de hecho, las interacciones asfaltenos-resinas son preferenciales sobre las interacciones asfaltenos-asfaltenos. En la figura 5 se presenta un modelo tridimensional de un agregado resina-asfaleno.



**Figura 5.** Modelo tridimensional de un agregado resina-asfalteno. La estructura oscura corresponde a la molécula de resina, y la más clara a la de asfalteno (Murgich et al., 1996).

El efecto sobre la estabilización de los asfaltenos, varía según el tipo de resina con el cual interaccionen, ya que según algunos autores, como Carnahan (1999), el efecto que las resinas tipo I poseen sobre el proceso de estabilización, es menor que el observado con las resinas tipo II. La figura 4 resume los resultados del estudio realizado por este autor.



**Figura 6.** Efecto de las resinas I y II en el punto de floculación del crudo Hamaca, expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación en función de la concentración en porcentaje de resinas (Carnahan, 1999).

A partir de la figura 4, se puede observar que tanto para el crudo Boscán como para el Hamaca, las resinas II presentan un mayor efecto inhibitor de la floculación de asfaltenos, puesto que la cantidad de agente precipitante (n-octano) necesaria para iniciar la floculación es mayor en presencia de las resinas II en comparación a las resinas I.

#### **2.1.4. Procesos de alteración en el yacimiento**

El petróleo, luego de migrar y ser entrampado en un yacimiento, es susceptible a cambios por procesos químicos o físicos (Tissot y Welte, 1984). Como consecuencia de estos procesos de alteración, la composición química y características físicas del crudo cambian, por lo que las propiedades originales se pierden impidiendo realizar estudios de correlación, además de que se modifica la calidad y el valor económico del petróleo (Tissot y Welte, 1984). En función del mejoramiento o disminución de la calidad del crudo, se pueden agrupar los principales procesos de alteración en el yacimiento de la siguiente manera:

- Aquellos que mejoran la calidad del crudo, a través del incremento de la cantidad de hidrocarburos livianos y parafinas, mientras que reducen el porcentaje del componente asfáltico alto en N, S y O (Hunt, 1979): Maduración o alteración térmica, desasfaltación, segregación gravitacional y fraccionamiento evaporativo.
- Aquellos que reducen la calidad del crudo, al degradar los compuestos parafínicos y disminuir la proporción de los hidrocarburos más livianos, además de oxidar las fracciones remanentes del crudo (Hunt, 1979): Lavado por aguas y biodegradación.

La alteración térmica del crudo en el yacimiento (semejante al proceso de maduración del querógeno), ocurre bajo la influencia del incremento de temperatura, lo que deriva en el craqueo térmico de los hidrocarburos. Con el aumento de la profundidad, existe un gradiente térmico creciente, que favorece la tendencia del crudo en el yacimiento a transformarse en un crudo más liviano; se observa un incremento lineal de compuestos que contienen menos de 15 átomos de carbono (a expensas de los constituyentes de más de 15 átomos de carbono), y simultáneamente, los gases (especialmente metano) incrementan su abundancia relativa (Tissot y Welte, 1984). En las resinas y asfaltenos ocurre descarboxilación, deshidratación y desulfuración, generando como resultado  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . También, se ve favorecida la formación de hidrocarburos aromáticos policondensados para producir un residuo denominado asfaltita (material con puntos de fusión sobre los  $110^\circ\text{C}$ ) o pirobitumen (sólidos infusibles e insolubles) (Hunt, 1979).

La desasfaltación, corresponde a la precipitación de los asfaltenos de crudos medianos a pesados por la disolución del crudo en grandes cantidades de gas o hidrocarburos livianos de entre uno a



seis átomos de carbono. La presencia de estos compuestos más livianos puede deberse a un proceso de alteración térmica en el yacimiento o por la inyección de gases desde otro yacimiento como resultado de migración secundaria (Tissot y Welte, 1984).

La segregación gravitacional ocurre cuando una columna estática de petróleo se ve afectada por el campo gravitacional de la tierra; como consecuencia, se establece un gradiente de concentración de los componentes según su densidad: las moléculas más densas (con más de seis átomos de carbono) descienden, mientras que las moléculas menos densas (como metano), ascienden (Gluyas y Swarbrick, 2004).

El fraccionamiento evaporativo consiste en la separación de los fluidos en el yacimiento en una fase gaseosa y una fase residual empobrecida en volátiles. La fase de volátiles y gases puede migrar preferencialmente hacia un yacimiento más somero, donde disminuye la temperatura y la presión permitiendo el fraccionamiento en una fase gaseosa y un condensado. Recargas secuenciales del crudo residual permiten la creación de un nuevo equilibrio entre la fase gaseosa y la líquida, entonces, la fase gaseosa vuelve a migrar para formar un condensado; esta recarga secuencial distingue el fraccionamiento evaporativo de una simple separación de fases (Thompson, 1987).

La remoción de compuestos del crudo solubles en agua, es denominada lavado por aguas; este proceso es comúnmente observado en yacimientos localizados en áreas en contacto con aguas meteóricas (Tissot y Welte, 1984). Entre algunos de los compuestos que se solubilizan y posteriormente son lixiviados se encuentran el tolueno, benceno y xileno.

Por otro lado, las aguas meteóricas pueden contener oxígeno disuelto y algunos nutrientes, los cuales permiten el desarrollo de microorganismos, que luego son introducidos al yacimiento, poniéndolos en contacto con la interface agua-crudo (Tissot y Welte, 1984). La alteración selectiva de ciertos tipos de hidrocarburos por la acción de microorganismos es conocida como biodegradación (Tissot y Welte, 1984). La biodegradación del petróleo consiste principalmente en un proceso de oxidación de hidrocarburos que genera CO<sub>2</sub> y especies parcialmente oxidadas, tales como ácidos orgánicos (Peters et al., 2005). Las parafinas, naftenos y especies aromáticas,

son todas susceptibles a la descomposición microbiana (Hunt, 1979); por su parte, los compuestos heteroatómicos son menos propensos al ataque biológico, por lo que su abundancia relativa incrementa por este proceso de biodegradación (Peters et al., 2005). Algunos de los efectos que produce la biodegradación, consisten en la disminución de la gravedad API (definido por la American Petroleum Institute, como una medida de gravedad de los crudos, inversamente proporcional a la densidad, en Killops y Killops, 1993), mientras que la viscosidad, la proporción relativa de compuestos NSO y de los metales trazas incrementan (Peters et al., 2005). Este proceso de biodegradación, requiere de ciertas condiciones para sostener la vida microbiana en el yacimiento, como por ejemplo, los siguientes parámetros indicados por Peters et al. (2005):

- Es necesaria la presencia de varios nutrientes inorgánicos como nitrógeno y fósforo, los cuales son requeridos para la síntesis de moléculas bioquímicas esenciales (incluyendo proteínas, fosfolípidos y ácidos nucleídos). De igual manera, metales trazas como molibdeno, cobalto y cobre, son componentes primordiales en enzimas importantes.
- Deben estar presentes microorganismos capaces de degradar hidrocarburos.
- La roca yacimiento debe poseer suficiente porosidad y permeabilidad para permitir la difusión de los nutrientes y la motilidad bacteriana.
- La temperatura en el yacimiento debe permanecer dentro de los límites que permitan el sustento de vida. Observaciones empíricas sugieren que la degradación microbiana del petróleo es óptima a temperaturas menores de 80°C.
- La salinidad de las aguas de formación, debe encontrarse generalmente por debajo de 100 a 150 partes por mil.
- El yacimiento debe carecer de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) para que puedan existir bacterias aeróbicas, o contener menos de 5% de  $H_2S$  para que las bacterias sulfato reductoras se encuentren activas.

Evidencia empírica sugiere que la biodegradación ocurre relativamente más rápido en ambientes que son, al menos, parcialmente óxicos con abundancia de nutrientes, mientras que la degradación de crudos en yacimientos profundos es muy lenta (Larter et al., 2000 en Peters et al., 2005). Las bacterias anaeróbicas, como las sulfato reductoras, pueden oxidar hidrocarburos, pero probablemente lo hacen mucho más lentamente que las aeróbicas; los organismos aeróbicos

emplean el oxígeno molecular para convertir a los hidrocarburos en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y biomasa, mientras que los organismos anaeróbicos utilizan varios compuestos inorgánicos (como nitratos, sulfatos e iones férricos) como terminales aceptores de electrones (Peters et al., 2005).

### ***2.1.5. Biodegradación de las fracciones del crudo***

*Saturados y aromáticos:* Los hidrocarburos, deben ser primero activados para que puedan ser consumidos por los microorganismos; en la degradación aeróbica, el oxígeno es tanto el terminal aceptor de electrones como también, un reactante necesario para la activación y posterior conversión a compuestos intermedios oxigenados (Peters et al., 2005). Los hidrocarburos saturados, son comúnmente activados por enzimas monooxigenasas que incorporan oxígeno, formando un alcohol primario; la oxidación continúa en el carbono terminal, generando aldehídos y posteriormente ácidos grasos (Peters et al., 2005). Luego, mediante un mecanismo denominado  $\beta$ -oxidación (oxidación del carbonos  $\beta$  de la cadena), el ácido graso se degrada a acetil -CoA, el cual consiste en un grupo acetilo de dos carbonos, unido a la coenzima A (Peters et al., 2005). El acetil-CoA formado en la matriz mitocondrial, entra en el ciclo de Krebs, donde se oxida a CO<sub>2</sub>; por lo tanto, la  $\beta$ -oxidación genera transportadores reducidos que al reoxidarse en las mitocondrias producen ATP (Teijón et al., 2006).

Las cadenas largas de n-alcanos, en el rango de 10 a 24 átomos de carbono son degradadas más rápidamente; sin embargo, n-alcanos de cadenas de gran longitud son más difíciles de transportar a través de las membranas celulares, y aquellos n-alcanos menores de 10 átomos de carbono, tienden a ser tóxicos para muchos microorganismos; por otro lado, los n-alcanos más pequeños (entre 3 y 6 átomos de carbono), pueden ser oxidados para formar alcoholes secundarios y cetonas (Peters et al., 2005). Los hidrocarburos saturados ramificados más complejos, impiden la activación del carbono terminal mediante la oxigenación por enzimas; por esta razón, los n-alcanos e iso-alcanos son removidos primero durante la degradación microbial del crudo (Peters et al., 2005).

En cuanto a los cicloalcanos, Peters et al. (2005), señalan que éstos son bastantes resistentes a la biodegradación aeróbica; sin embargo, existe una vía para la activación de cicloalcanos, que conduce a la apertura del anillo y a la posterior formación de ácidos grasos, que luego pueden ser

degradados a través de mecanismos de oxidación tipo  $\alpha$ ,  $\beta$  u  $\omega$ .

Los hidrocarburos bencénicos y fenólicos, son activados mediante enzimas mono o dioxigenasas, resultando en la formación de catecol (1,2- dihidroxibenceno); este compuesto intermedio, puede ser sometido a una división orto o meta para generar diversos productos de degradación, que pueden ser empleados para producir energía o para biosíntesis. Estas reacciones pueden degradar también a compuestos como el naftaleno, fenantreno y dibenzotiofeno (Peters et al., 2005).

Por otra parte, Rueter et al. (1994, en Peters et al., 2005) establecieron que las bacterias anaeróbicas también pueden degradar a los hidrocarburos del crudo; sin embargo, los mecanismos de activación de hidrocarburos son completamente diferentes a la oxidación mediante enzimas oxigenasas (Widel y Rabus, 2001). Dentro de los mecanismos anaeróbicos de activación de hidrocarburos, se encuentran la activación mediante la interacción con la especie fumarato ( $^-\text{OOC-HC-HC-COO}^-$ ), y la activación del carbono terminal mediante la interacción con un compuesto de carbono denominado  $\text{C}_1$  (Widel y Rabus, 2001; Peters et al., 2005).

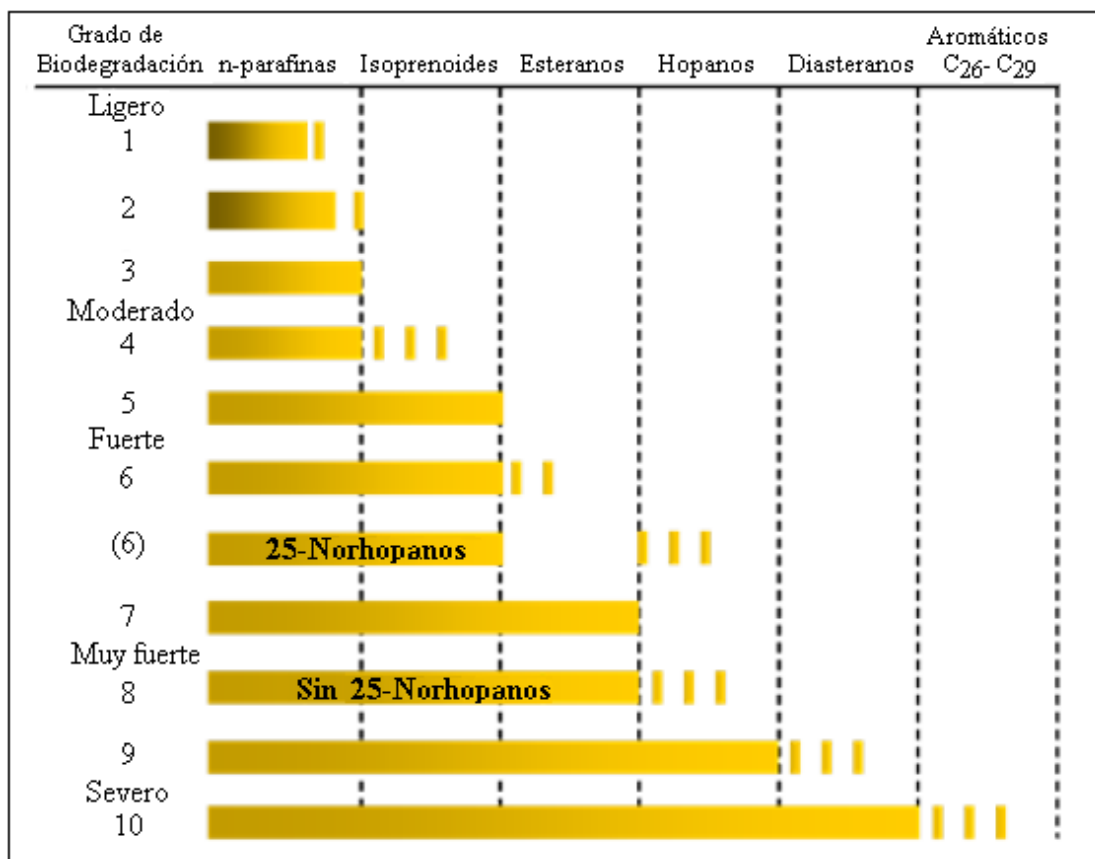
*Resinas y asfaltenos:* Como consecuencia de la biodegradación selectiva de compuestos saturados y aromáticos, ocurre un incremento de la fracción NSO del crudo; una causa secundaria de este aumento en la proporción de constituyentes NSO, es la producción directa de compuestos heteroatómicos (principalmente especies oxidadas) por los microorganismos (Peters et al., 2005). A pesar de que las resinas y asfaltenos son menos susceptibles a la acción microbial, algunos estudios han demostrado que la biodegradación puede influenciar la composición y estructura de estos compuestos; Jenisc-Anton et al. (2000), indicaron que las geomacromoléculas son degradables durante el proceso aeróbico, y que nuevos grupos funcionales pueden ser adicionados a ellas por procesos de  $\beta$ -oxidación de las cadenas laterales. Estos autores también señalan que las estructuras lineales son degradadas preferencialmente sobre aquellas ramificadas o cíclicas, resultando en un incremento de las cantidades de compuestos con oxígeno como alcoholes, ácidos y sulfonas cíclicas (por oxidación de tioéteres). Kim et al. (2005), demostraron también que la biodegradación moderada a severa altera las cadenas laterales en compuestos polares de nitrógeno y oxígeno.

Liao et al. (2009), desarrollaron un estudio de muestras de crudo de la cuenca Liaohoe (al NE de China), aplicando análisis elemental, isótopos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ , IR-TF y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Py-CG-EM) a los productos de pirolisis de los asfaltenos. Los resultados de los estudios isotópicos de  $^{15}\text{N}$ , indican que éste se hace más pesado a medida que incrementa la biodegradación y que por su parte, el  $^{13}\text{C}$  se enriquece con el incremento de la biodegradación severa, sin embargo, en las muestras de Liaohoe, la remoción de n-alcános isotópicamente más pesados que los isoprenoides, hace que haya un enriquecimiento relativo en isoprenoides con composición isotópica más ligera. La concentración de oxígeno en resinas (obtenido mediante análisis elemental), decrece con el aumento de la biodegradación anaeróbica, en contraste con el incremento relativo de nitrógeno; por su parte los espectros de IR-TF muestran un enriquecimiento en oxígeno carboxílico.

#### ***2.1.6. Biomarcadores como indicadores de Biodegradación***

Los biomarcadores son compuestos orgánicos complejos, constituidos por carbono, hidrógeno y otros elementos, los cuales pueden estar presentes en sedimentos, rocas y crudo, y que exhiben pocos o ningún cambio en su estructura cuando son comparados con su precursor biológico presente en organismos vivos (Peters et al., 2005). Los biomarcadores son útiles debido a que su compleja estructura revela información acerca de su origen (Peters et al., 2005). En los apéndices 1 a 5 se pueden encontrar algunas de las relaciones de biomarcadores comúnmente empleadas para caracterizar crudos y elaborar estudios de correlación.

A pesar de que se dispone del uso de los biomarcadores como una herramienta para la caracterización y correlaciones, la remoción preferencial de ciertos compuestos en comparación a otros, modifica los valores generados por estas relaciones, y por lo tanto, los datos obtenidos no corresponden a la información original del crudo. Peters y Moldowan (1993), establecen una escala que permite clasificar el grado de biodegradación que ha sufrido un crudo, basada en la resistencia de los compuestos ante el ataque microbial, la cual puede observarse en la figura 7.



- 1: Bajo consumo de parafinas
- 2: Consumo general de parafinas
- 3: Trazas de parafinas
- 4: Sin parafinas. Ataque de isoprenoides acíclicos
- 5: Isoprenoides acíclicos ausentes
- 6: Esteranos parcialmente degradados
- (6): Hopanos degradados
- 7: Esteranos degradados
- 8: Hopanos parcialmente degradados
- 9: Hopanos ausentes. Diasteranos atacados
- 10: Esteroides aromáticos C<sub>26</sub>-C<sub>29</sub>

**Figura 7.** Escala de biodegradación de hidrocarburos (Peters y Moldowan, 1993)

Peters et al. (2005), plantean una serie de secuencias de alteración para los hidrocarburos saturados y aromáticos, además de algunas relaciones y parámetros que pueden ser empleados para determinar la existencia de biodegradación, las cuales se muestran a continuación:

*n-alcános:* Los *n-alcános* en el rango C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> son removidos preferencialmente a tempranas etapas de biodegradación. Los hidrocarburos livianos, en el intervalo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, también exhiben una secuencia de biodegradación, donde el propano es alterado primero, seguido por el butano, pentano y luego los hidrocarburos de más de 6 átomos de carbono (James y Burns, 1984 en

Peters et al., 2005). El etano es comparativamente resistente, y el metano parece conservarse (Peters et al., 2005). Un indicio del proceso de biodegradación, es la presencia del UCM (unresolved complex mixture), por encima de la línea base en el cromatograma de la fracción de hidrocarburos saturados (Tissot y Welte, 1984).

*Alcanos ramificados:* Los grupos metilo inhiben la biodegradación; sin embargo, un grupo metil individual parece tener poca o ninguna resistencia a la remoción microbial en comparación con el n-alcano correspondiente. Los isoalcanos son preservados en comparación con sus equivalentes normales. Los isoprenoides acíclicos con múltiples grupos metilos son más bioresistentes que los n-alcanos que poseen un tiempo de elución similar en CG. Las relaciones Pristano/n-C<sub>17</sub> y Fitano/n-C<sub>18</sub> pueden ser empleadas para medir el grado relativo de biodegradación; crudos ligeros a moderadamente biodegradados, poseen altas relaciones, en comparación a crudo no biodegradados. La remoción selectiva de isoprenoides sobre esteranos u hopanos bioresistentes, pueden emplearse para determinar un nivel de biodegradación entre 3 y 4 en la escala (Peters et al., 2005).

*Alcanos monocíclicos:* Los alcanos monocíclicos incrementan su concentración relativa durante la alteración microbial temprana (nivel 1-2) como consecuencia de la remoción preferencial de n-alcanos; sin embargo, el ciclopentano tiende a ser más susceptible que el ciclohexano a la biodegradación; por otra parte, los cicloalcanos con cadenas ramificadas son más bioresistentes que aquellos con cadenas lineales. Los alcanos monocíclicos están ausentes o en cantidades trazas en un nivel de biodegradación entre 4-5 (Peters et al., 2005).

*Terpanos:* Los terpanos tetracíclicos y tricíclicos poseen una extrema resistencia a la biodegradación y a los efectos de la maduración térmica en comparación a los hopanos. Con respecto a la biodegradación de los isómeros de los homohopanos, se observa una mayor susceptibilidad del 22R en comparación al isómero 22S (Peters et al., 2005). Por otra parte, el gammacerano, es más resistente a la biodegradación que los hopanos (Zhang et al., 1988).

*Hopanos y 25-norhopanos:* En general, los 25-norhopanos (también denominados 10-demetilhopanos) aparecen en crudos, cuando los hopanos han sido removidos, pero están

ausentes cuando los hopanos muestran mayor bioresistencia que los esteranos. Estos compuestos son una serie desde el C<sub>26</sub> hasta el C<sub>34</sub>, equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la pérdida de un grupo metilo en la posición C10, por lo que el isómero C<sub>30</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$  (H) hopano, corresponde al C<sub>29</sub> 25-nor-17 $\alpha$ , 21 $\beta$  (H) hopano, mientras que cada par de isómeros (22S y 22R) del intervalo C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ -hopano, corresponde a dos isómeros en el intervalo C<sub>30</sub>-C<sub>34</sub> 25-norhopano (Peters et al., 2005).

*Esteranos:* En general, la susceptibilidad de los esteranos a la degradación microbiana sigue esta secuencia  $\alpha\alpha\alpha 20R \gg \alpha\beta\beta 20R \approx \alpha\beta\beta 20S \geq \alpha\alpha\alpha 20S \gg$  diasteranos y  $C_{27} > C_{28} > C_{29} > C_{30}$  (Peters et al., 2005).

*C<sub>20</sub>-C<sub>21</sub> esteranos:* Pregnano y homopregnano poseen una alta resistencia a la biodegradación en comparación a los diasteranos y a los esteranos regulares de C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub> (Peters et al., 2005).

*Diasteranos:* Los diasteranos son particularmente resistentes a la biodegradación. Evidencias sugieren que los esteranos de C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> son destruidos completamente antes de la alteración de los diasteranos, incluso en crudos con alto grado de biodegradación, en los cuales los esteranos y hopanos han sido totalmente removidos y no hay presencia de 25-norhopanos, algunos diasteranos están presentes (Peters et al., 2005).

## 2.2. Antecedentes

En esta sección se presentan una serie de estudios de caracterización que plantean la existencia de compuestos retenidos y ocluidos en las estructuras de microporos de los asfaltenos, lo cual consiste en la idea principal que da sustento a la realización y justificación de este trabajo. Sin embargo, a diferencia de la metodología planteada en esta investigación para extraer los hidrocarburos saturados retenidos en los asfaltenos, los estudios presentados a continuación se basan principalmente en un ataque químico sobre la estructura de los asfaltenos con agentes oxidantes, lo cual no fue incluido en este estudio.

**Liao y Geng (2002)**, emplearon una muestra de arena bituminosa proveniente de la cuenca Tarim, y un crudo de la cuenca Songliao (ambos crudos biodegradados), para llevar a cabo el



análisis de los hidrocarburos saturados de tres fracciones: en los maltenos, en los productos de oxidación de los asfaltenos (mediante  $\text{NaIO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$  al 30%) y en el extracto de acetona de los asfaltenos. El m/z 85 (saturados), de la fracción de maltenos en la muestra de crudo, exhibe una deficiencia de n-alcenos mayores a  $\text{C}_{20}$ , a diferencia del fragmentograma de los productos liberados por oxidación donde se observa la distribución completa; los valores de  $n\text{C}_{17}/\text{P}$  y  $n\text{C}_{18}/\text{F}$  en los maltenos son menores que uno (pristano y fitano incrementan), mientras que en los productos de oxidación, los valores son mayores que uno (no hubo degradación preferencial de los n-alcenos). En la muestra de arena, el valor de  $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$  es más bajo que en los productos de oxidación, causado por la interacción con los minerales de arcilla, mientras que los compuestos en la estructura de los asfaltenos, se encuentran protegidos ante esas interacciones. Los m/z 217 (esteranos) de las dos muestras, exhiben una mayor proporción de pregnano en los productos de oxidación, en comparación a los maltenos; este hecho podría deberse al ambiente de formación relacionado a lagos hipersalinos (presencia de gammacerano), lo cual dificulta el uso de estos biomarcadores como indicadores de protección ante el ataque de microorganismos. La distribución de hidrocarburos saturados que se observa para el extracto con acetona es similar a la distribución que presenta la fracción de maltenos.

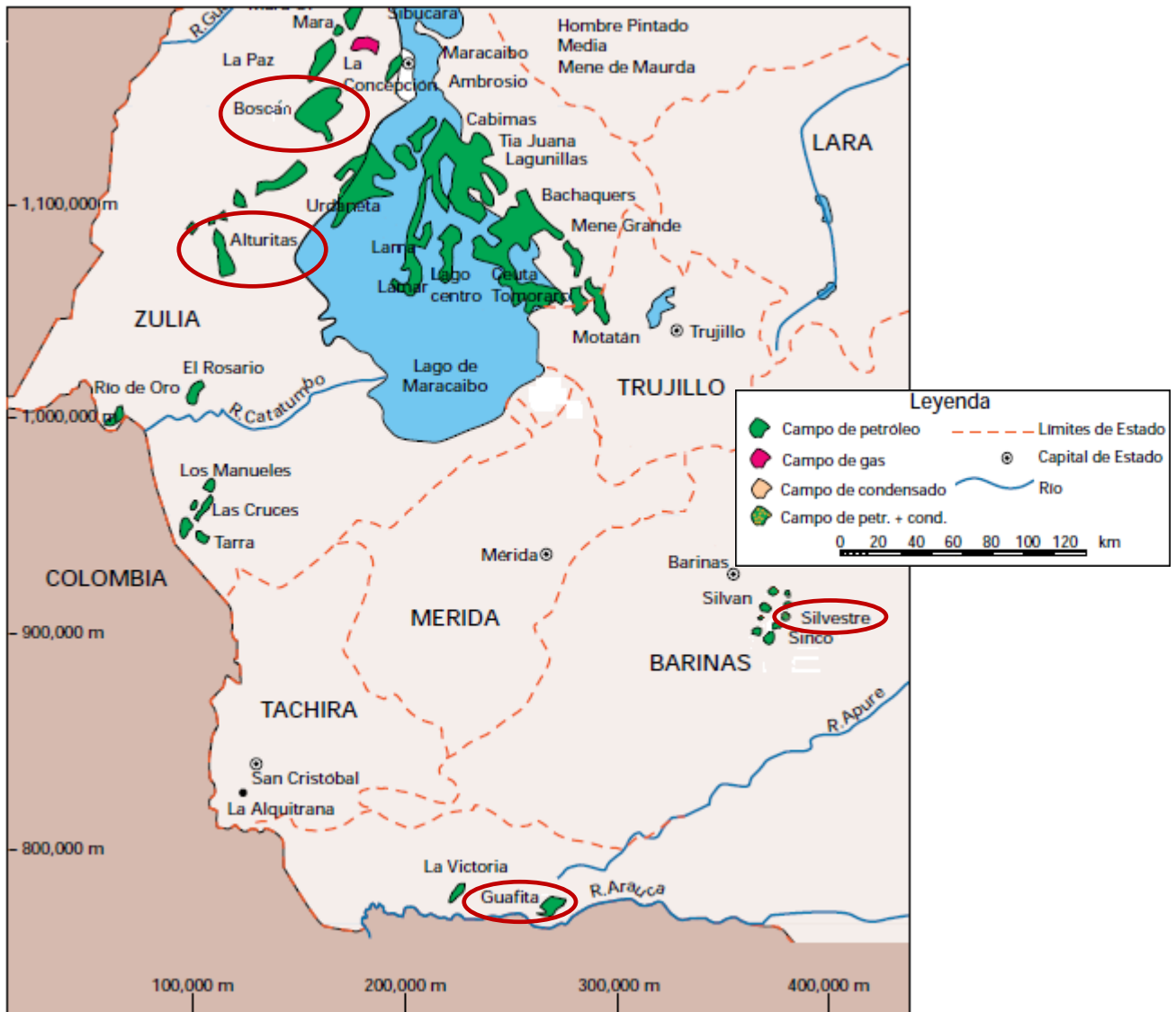
**Liao et al. (2006)**, analizaron mediante CG-EM la fracción de hidrocarburos saturados en dos muestras de crudos venezolanos, provenientes de la misma roca fuente, una sin biodegradación y la otra con un nivel de alteración 6 según la escala de Peters y Moldowan (1993). En este estudio, se caracterizaron los biomarcadores de la fracción de maltenos y del extracto con acetona (aplicando soxhlet) de los asfaltenos; además se llevo a cabo el análisis de los hidrocarburos liberados de los asfaltenos (a través de la oxidación empleando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y de los productos de la pirolisis de los asfaltenos precipitados a partir del extracto con acetona. Los cromatogramas de distribución de hidrocarburos saturados de maltenos y del extracto de acetona, muestran una distribución similar, mientras que el de los hidrocarburos liberados por oxidación, muestra una ligera distribución bimodal. Al comparar los cromatogramas de los hidrocarburos liberados entre las dos muestras (Ven 1 y Ven 2) se observa una distribución similar, producto de que ambos crudos fueron derivados de la misma roca fuente. En los fragmentogramas de terpanos, se percibe una distribución similar tanto para la fracción de maltenos como para el extracto de acetona; los terpanos pentacíclicos son más abundantes para los hidrocarburos

ocluídos mientras que los tricíclicos son mucho menos abundantes en comparación al resto de los fragmentogramas; por ejemplo la relación de terpanos  $C_{24}$ tetracíclico/ $C_{30}$ Hopano, es mayor en las fracciones de maltenos y extracto de acetona, en contraste a los hidrocarburos liberados, lo cual indica que el  $C_{30}$ Hopano ha sido protegido del ataque de los microorganismos; de la misma manera, ocurre con los fragmentogramas de esteranos, donde la fracción de maltenos y el extracto de acetona muestran las mismas características en cuanto a su distribución.

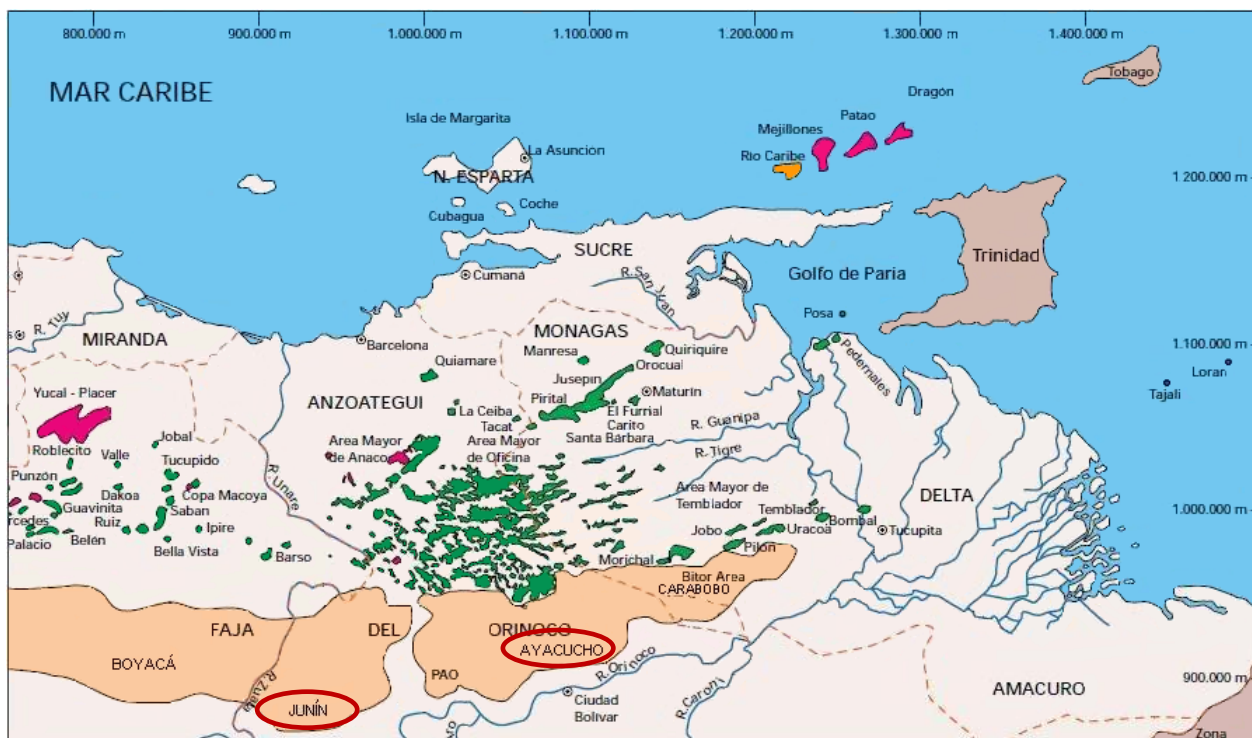
**Silva et al. (2008)**, elaboraron un estudio de caracterización de biomarcadores de la fracción de maltenos y de los hidrocarburos liberados por los asfaltenos mediante oxidación empleando  $NaIO_4/NaH_2PO_4$ . Partiendo de la teoría de que la estructura de los asfaltenos permite ocluir moléculas como biomarcadores, se realizó el análisis mediante GC-EM de ambas fracciones en muestras de crudos de Brasil. Los resultados obtenidos, indican que los hidrocarburos saturados provenientes de la fracción de maltenos muestran una baja abundancia de n-alcenos como consecuencia de la biodegradación, mientras que, los productos liberados por los asfaltenos, contienen una alta abundancia de n-alcenos de cadena corta, indicando una protección efectiva del efecto de la biodegradación. El fragmentograma  $m/z$ : 191 (Terpanos) evidenció una abundancia diferente para los crudos y para los hidrocarburos liberados; la relación  $C_{24}$ tetracíclico/ $C_{30}$ Hopano es mayor en la fracción de maltenos que en los hidrocarburos liberados, demostrando que el hopano  $C_{30}$  ha sido protegido ante el ataque de los microorganismos. En la misma línea, las relaciones de isómeros 22S/22S+22R en el hopano  $C_{31}$ , están en el mismo rango para ambos tipos de muestras (hidrocarburos liberados y maltenos), sugiriendo que ambos isómeros fueron protegidos. La relación Ts/Tm tampoco varía en ninguna de las dos fracciones, ya que ambos isómeros son resistentes a la biodegradación. Los valores de 25-norhopanos/ $C_{30}$ Hopano son mayores en la fracción de maltenos que en las moléculas liberadas por asfaltenos. Por último, el fragmentograma de esteranos ( $m/z$ : 217 y 218), indica que los esteranos regulares  $\alpha\beta\beta$  (más resistentes a la biodegradación que los  $\alpha\alpha\alpha$ ), se encuentran en mayor proporción en las muestras de crudo, a diferencia del predominio del  $C_{27}\alpha\alpha\alpha$  y el isómero 20R (más propenso a ser biodegradado) en los hidrocarburos liberados de los asfaltenos.

### 3. MARCO GEOLÓGICO Y GEOQUÍMICO

Las muestras de crudo a emplear en este trabajo de investigación, provienen de campos localizados en distintas cuencas de Venezuela: Cuenca de Maracaibo (campos Boscán y Alturitas), Cuenca Barinas-Apure (Campos Guafita y Silvestre) y Cuenca Oriental (Campos Junín y Ayacucho). La ubicación de estos campos se puede observar en las figuras 8 y 9.



**Figura 8.** Ubicación de los campos Boscán y Alturitas, en la Cuenca de Maracaibo, y los campos Guafita y Silvestre, en la Cuenca Barinas-Apure (Modificado de WEC, 1997).



**Figura 9.** Ubicación de los campos Junín (Zuata) y Ayacucho (Hamaca) en la Cuenca Oriental de Venezuela. La leyenda corresponde a la observada en la figura 8 (Modificado de WEC, 1997).

La generación y migración de hidrocarburos en las cuencas está relacionada con la evolución estratigráfica, estructural y tectónica de cada una de ellas; de acuerdo a Jones y Manning (1994), las características paleoambientales (especialmente las condiciones rédox del sistema), influyen tanto en la estratigrafía como en los parámetros de calidad y cantidad de la materia orgánica preservada en estos ambientes lo cual puede propiciar la formación de rocas madres. Este hecho, deriva en que los crudos generados puedan poseer propiedades que difieran entre las distintas cuencas; a continuación, se presentan las principales características de las cuencas que dieron origen a las muestras de crudo empleadas en este trabajo de investigación.

### **3.1. Cuenca de Maracaibo**

La Cuenca de Maracaibo se localiza al noroeste de Venezuela; está limitada al norte por la falla de Oca, al noreste por una línea imaginaria con tendencia nor-noroeste (la cual delimita el máximo grosor de los sedimentos deltaicos del Eoceno), al sur y sureste, por los Andes venezolanos, al suroeste por el macizo de Santander y al oeste y noroeste por la Cordillera de Perijá (González et al., 1980).

La evolución geológica ocurrida durante el Cretácico y el Cenozoico, está relacionada con el proceso de generación y migración de hidrocarburos en la cuenca (Talukdar et al., 1986). González et al. (1980) argumentan que la sedimentación Cretácica en Venezuela occidental estuvo gobernada por una sucesión de eventos transgresivos y regresivos, donde los eventos transgresivos tomaron lugar como una respuesta directa del hundimiento registrado en el borde septentrional del Cratón de Guayana.

En el Cretácico inferior (Aptiense-Albiense), una transgresión marina condujo a la depositación de carbonatos y sedimentos asociados a un ambiente de plataforma de aguas poco profundas, conocidos como Formaciones Apón, Maraca y Lisure (o sus equivalentes) del Grupo Cogollo (González et al., 1980). Durante el máximo de transgresión (Cenomaniense-Coniaciense), la sedimentación fue típicamente de facies pelágicas y euxínicas, representada principalmente por calizas y lutitas calcáreas de la Formación La Luna (100-300 m de espesor) o localmente por la Formación Capacho en la parte suroeste de la cuenca (González et al., 1980). Durante el Paleoceno, en el suroeste y oeste de la cuenca, se depositaron lutitas no marinas, areniscas y carbones de las Formaciones Catatumbo, Barco y Los Cuervos (Grupo Orocué); en la zona central, la sedimentación ocurrió bajo un ambiente de plataforma marina poco profunda, constituida por la Formación Guasare; en el área de Perijá y Alturitas, la sedimentación se caracterizó por un ambiente marino somero a deltaico, representado por calizas, areniscas, lutitas y carbones de la Formación Marcelina (González et al., 1980).

Durante el Eoceno bajo a medio, un gran sistema de delta se desarrolló en la Cuenca de Maracaibo; en la zona suroeste, la sedimentación fue principalmente fluvial, representada por la Formación Mirador, fluvio-deltaica a deltaica en la plataforma, constituida por las Formaciones Mirador y Misoa, y de turbiditas y flysch al este, conocida como Formación Trujillo (González et al., 1980).

Las evaluaciones geoquímicas acerca de las posibles rocas fuente dentro de las secuencias Cretácicas y Terciarias, indican que las calizas argiláceas y las lutitas calcáreas de la Formación La Luna, son las rocas fuente más importante en la cuenca (Talukdar et al., 1986). La concentración de carbono orgánico total (COT) de estas rocas varía entre 1,5 a 9,6% con

presencia de querógeno (materia orgánica) tipo II (Talukdar et al., 1986). Los estudios de correlación crudo-crudo y crudo roca-fuente basados en biomarcadores, han determinado tres tipos de familias de crudo en la cuenca: un tipo de crudo marino derivado de la roca fuente de la Formación La Luna; otro tipo de crudo con aporte de materia orgánica terrestre posiblemente originado por lutitas de la Formación Lisure del Cretácico o lutitas del Paleoceno, y un tercer tipo derivado de la mezcla de los dos primeros tipos; el crudo de tipo marino se distribuye ampliamente en toda la cuenca, mientras que el de tipo terrestre y el mixto, sólo se encuentran en la parte suroeste de la cuenca (Talukdar et al., 1986). La generación de crudo y gas en la cuenca, tomó lugar durante dos períodos, el primero, ocurrido durante el Eoceno medio a superior, en la zona noreste de la cuenca, mientras que el segundo, ocurrió durante del Mioceno superior hasta periodos recientes, en las áreas el oeste y sur de la cuenca (Talukdar et al., 1986).

### **3.2. Cuenca Barinas-Apure**

La Cuenca Barinas-Apure, se encuentra ubicada en la depresión estructural situada en la región sur-occidental del país; está limitada hacia el noroeste por los contrafuertes de las cadenas de los Andes Venezolanos, al norte por la prolongación Occidental de la Serranía del Interior Central y al este y noroeste por el levantamiento de El Baúl; al sur está separada de la cuenca de los llanos colombianos por un alto gravimétrico situado entre los ríos Apure y Arauca (González et al., 1980).

La cuenca contiene un máximo de 5000 m de sedimentos de Cretácico y post-Cretácico, depositados sobre un basamento ígneo-metamórfico pre Cretácico y sedimentos del Jurásico y el Paleozoico (Kiser, 1992). Su origen, se considera de edad Mioceno temprano a Plio-Pleistoceno, debido a la compresión regional entre el macizo de Santa Marta y el Escudo de Guayana. En el estado Apure, los campos petrolíferos existentes corresponden a La Victoria y Guafita, mientras que los campos pertenecientes al estado Barinas, son Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Estero, Hato, Maporal y Mingo (González et al., 1980).

Tocco et al. (1997), emplearon un modelo geoquímico que permitió identificar tres tipos de roca fuente en el oeste de Venezuela (Cuencas de Maracaibo y Barinas), clasificándolas según su importancia: una secuencia Cretácica representada por las Formaciones La Luna, Capacho y

Navay, una secuencia Oligocena constituida por la Formación Carbonera y una secuencia Paleocena, representada por las lutitas carbonáceas y carbones del grupo Orocué y la Formación Marcelina.

Los crudos generados en la cuenca, provienen de materia orgánica algal y bacterial, con variaciones en la contribución de materia orgánica terrestre. Los parámetros geoquímicos, sugieren una alta contribución de materia orgánica terrestre para los crudos de los campos La Victoria y Guafita; indicadores elementales y el estudio de biomarcadores también indican que estos crudos fueron generados en ambientes con un mayor aporte de siliciclásticos y litofacies disóxicas; por su parte, los crudos procedentes de los campos Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita, parecen haber sido generados por litofacies más carbonáticas y de ambientes reductores; en cuanto a la madurez térmica, se observa que los crudos de la Victoria y Guafita, poseen una madurez térmica menor en comparación al resto de los crudos (López et al., 1998). Algunos de los crudos encontrados en esta cuenca, han sufrido procesos de alteración en el yacimiento, como por ejemplo, lavado por aguas (Silvestre) y biodegradación (Sinco) (López et al., 1998).

### ***3.3. Cuenca Oriental***

La Cuenca Oriental de Venezuela se localiza al noreste de Venezuela y se encuentra limitada al norte por los cinturones plegados de la Serranía del Interior, el Golfo de Paria y Trinidad, al oeste por El Arco del Baúl, al este por la corteza oceánica del Atlántico y por el Escudo de Guayana al sur; la cuenca se subdivide en dos subcuencas, la Subcuenca de Guárico al oeste y la Subcuenca de Maturín al este cuyo límite al norte es el sistema de fallas de Urica y hacia el sur el sistema de fallas de Anaco (di Croce et al., 1999 en Truskowski, 2006).

La Subcuenca de Maturín constituye la principal unidad petrolífera de la Cuenca Oriental (WEC, 1997). Parnaud et al. (1995), señalan que durante el máximo de transgresión del Cretácico, se depositaron facies de plataforma carbonática: al norte, en el área de El Pilar se sedimentaron las calizas de la parte superior de la Formación Barranquín y la Formación El Cantil (Barremiense) y al sur de la Serranía del Interior, estas calizas se conocen como Formaciones El Cantil, Querecual y San Antonio (Aptiense-Turonense).

En la Serranía del Interior la roca madre principal se encuentra representada por el Grupo Guayuta, sedimentado durante el Cenomaniense-Campaniense (WEC, 1997; Talukdar et al., 1988). La materia orgánica predominante en el grupo Guayuta, es del tipo II y los valores de COT varían entre 0,25 y 6.60% (Talukdar et al., 1988).

Los principales campos petrolíferos, de oeste a este y en el norte de Monagas son: los del Área Mayor de Oficina, Quiamare, Jusepín, Furrial, Orocuá, Boquerón, Quiriquire y Pedernales; en el límite sur de la subcuenca, también se incluye la Faja del Orinoco, con yacimientos del Plioceno-Mioceno y roca madre cretácica (WEC, 1997).

Los crudos pertenecientes a la Faja del Orinoco, han sido clasificados como crudos biodegradados; algunos estudios realizados, como por ejemplo el de López y Pasquali (1988), en crudos provenientes de la faja (específicamente del área de Junín, anteriormente denominada Zuata), han encontrado altas concentraciones de resinas y asfaltenos y bajas concentraciones de saturados, además de cromatogramas de distribución de n-alcános, que exhiben la alteración de estos crudos.

Otros estudios desarrollados por Layrisse et al. (1984 en Carnahan, 1999) y Acevedo et al. (1985 en Carnahan, 1999), exhiben algunas características de los crudos provenientes del campo Ayacucho (Hamaca), como por ejemplo, los valores de gravedad API, entre 8,5 y 10°, y una alta concentración de azufre (entre 2,8 y 3,7%), las cuales señalan la existencia de alteración secundaria por microorganismos.



## 4. MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta la metodología que fue empleada para el tratamiento y análisis de las muestras de crudos, con la finalidad de obtener los resultados necesarios para cumplir con los objetivos planteados en esta investigación. Se seleccionaron seis muestras de crudos de las principales cuencas petrolíferas del país, dos por cada cuenca: Maracaibo, Oriental y Barinas – Apure. El criterio principal para la selección de las muestras, fue la inclusión de crudos no alterados y alterados por la biodegradación. En la tabla 1, se presentan algunas características de los crudos provenientes de los campos Boscán y Alturitas (Cuenca de Maracaibo), Guafita y Silvestre (Cuenca Barinas-Apure), y Junín y Ayacucho (Cuenca Oriental).

**Tabla 1.** Características de los crudos provenientes de los campos Boscán, Alturitas, Guafita, Silvestre, Junín y Ayacucho.

Característica	Boscán (Carnahan, 1999)	Alturitas (López e Infante, 2010)	Guafita (Labrador et al., 1995)	Silvestre (López et al., 1998)	Junín (López y Pasquali, 1988)	Ayacucho (Carnahan, 1999)
Gravedad API	10,1	30,3	28 - 30	20	10 – 20 < 10	8,5 - 10
% Asfaltenos	19,6	9,1	4,4 – 9,3	14	11 - 18	18,2
% Maltenos	80,4	90,9				83,8
		Saturados 48,1	Saturados 51,5-62,2	Saturados 43	Saturados: 13-33	
		Aromáticos 20,1	Aromáticos 18,6 – 26,4	Aromáticos 35	Aromáticos 11-27	Aromáticos 37-39,8
	Resinas 25,3	Resinas 22,7	Resinas 12,9 – 16,9	Resinas 8	Resinas: 27-51	Resinas 20,7
Clasificación	Pesado. Aromático- asfáltico.	Liviano.	Mediano. Parafínico- nafténico.	Pesado. Aromático- nafténico.	Pesado. Extrapesado Biodegradado	Extrapesado. Biodegradado

Los valores que se expresan en la tabla 1 mediante intervalos, corresponden a estudios de caracterización realizados con varias muestras de crudo provenientes de diferentes pozos en los campos respectivos, mientras que aquellos que son individuales corresponden a un solo pozo.

### 4.1. Selección de las muestras de crudo y separación de agua y sedimentos

Las seis muestras de crudo empleadas (una por cada campo), fueron obtenidas del laboratorio de Geoquímica Orgánica del Petróleo del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT). Una vez

establecido el principal criterio de selección basado en la existencia o inexistencia de biodegradación en los crudos, se eligieron los pozos por cada campo tomando en cuenta el estado de las muestras, es decir, si se encontraban libres de agua y sedimentos. La etapa de separación de sedimentos y agua consistía en disolver el crudo en tolueno en una relación 1:1 y luego centrifugar hasta separar el crudo del agua y los sedimentos. Debido a que las muestras se encontraban limpias, no se llevó a cabo esta etapa. La nomenclatura de los pozos y el peso inicial de las muestras utilizadas se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2.** Muestras de crudo seleccionadas, nomenclatura del pozo y peso inicial.

Campo	Pozo (nomenclatura)	Peso de la muestra ± 0,0001 g
Boscán	B-240	1,3870
Alturitas	ALT-17X	1,2949
Guafita	GF-22	1,3362
Silvestre	SSW-2	1,2373
Junín (Zuata)	IZZ-125	1,2695
Ayacucho (Hamaca)	HAM-2X (3507-3527)*	1,3758

\*Profundidad en pies

#### 4.2. Precipitación de asfaltenos

En esta fase se pesó una cantidad de crudo de aproximadamente 1 g, a la cual se le adicionó tolueno grado HPLC marca Sigma-Aldrich en una relación de 6mL por cada 3 gramos de muestra, con el fin de dispersar las moléculas de asfaltenos (Liao et al., 2006).

Posteriormente se le agregó n-heptano frío en una relación crudo-solvente 1:40 (López y Pasquali, 1988); la mezcla se agitó en ultrasonido por 15 minutos y se dejó bajo refrigeración durante 20 horas. Luego, el contenido de los beackers, fue trasvasado a tubos de centrifuga debidamente etiquetados y pesados; los asfaltenos precipitados fueron separados por centrifugación a 3500 rpm durante 8 minutos (Liao et al., 2006). El líquido sobrenadante (maltenos) fue transferido a balones de 250 mL para ser rotaevaporado; los asfaltenos en los tubos de centrifuga se dejaron secando durante un día para luego ser cuantificados.

#### **4.3. Obtención de la fracción de resinas tipo I**

Los asfaltenos precipitados (según el procedimiento 4.2.) se colocaron en un papel de filtro previamente pesado, el cual fue envuelto dentro de otro papel de filtro Whatman de 18,5 cm, doblado e introducido en el depósito superior del equipo de extracción Soxhlet; las asfaltenos fueron sometidos a una extracción continua en caliente, con heptano grado HPLC (99% de pureza, marca Honeywell), hasta que se obtuvo la transparencia del solvente (Valbuena, 2009). Las resinas tipo I, disueltas en el balón colector de 500 mL, fueron transferidas a balones de 250 mL para ser rotaevaporadas.

#### **4.4. Separación de la fracción de maltenos y de la fracción de resinas I**

Una fracción de los maltenos obtenidos fue separada en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas mediante la técnica de cromatografía de adsorción en columna. La fase estacionaria estuvo constituida por alúmina neutra, la cual fue activada durante 48 horas a 200°C. Los maltenos de las seis muestras de crudo que se encontraban en balones de 250 mL, fueron disueltos en una pequeña cantidad de hexano grado HPLC (60-66% de pureza, marca Burdick & Jackson) y añadidos en el tope de la columna en una relación 60:3 de alúmina-muestra (López y Lo Mónaco, 2004; Valbuena, 2009). El resto de los maltenos fue transferido con diclorometano grado HPLC (marca Honeywell) a viales limpios. Eluciones sucesivas de hexano en la columna permitieron separar los hidrocarburos saturados monitoreando el punto final de la elución con el uso de una lámpara UV. La siguiente fracción, correspondiente a los aromáticos fue eluída con tolueno recolectándose aproximadamente un balón de 250 mL por muestra. Por su parte la fracción de resinas II no fue eluída. Finalmente, las fracciones de saturados y aromáticos fueron separadas del solvente por rotaevaporación.

El procedimiento descrito se aplicó también a la fracción de resinas tipo I para separar los hidrocarburos saturados y aromáticos de estas resinas. En este caso, se añadió la totalidad de la muestra de resinas I en la columna puesto que la cantidad era mucho menor que la correspondiente a los maltenos.

#### **4.5. Purificación de la fracción de hidrocarburos saturados**

La fracción de hidrocarburos saturados, tanto de maltenos como de resinas I, fue

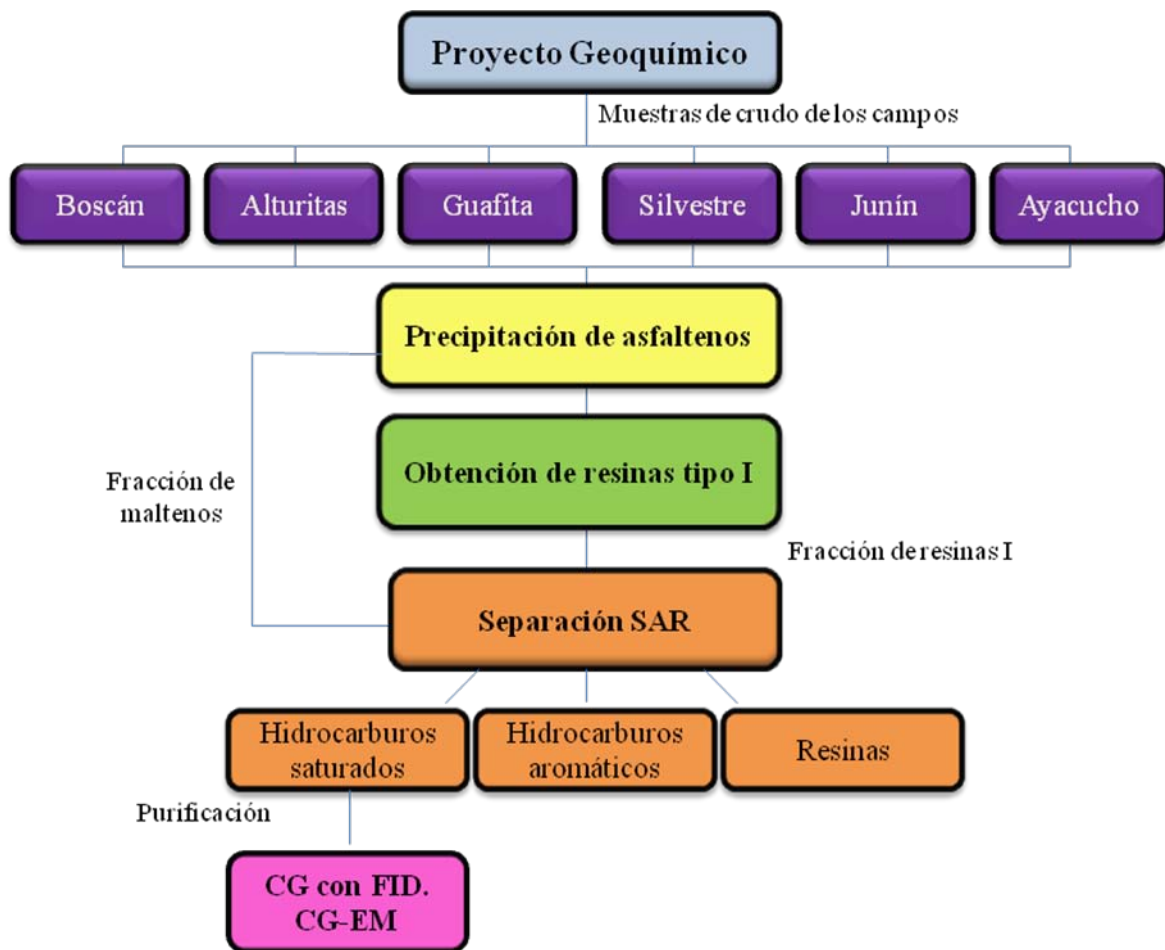
recromatografiada antes de ser analizada mediante Cromatografía de Gases con Detector de Ionización a la Llama (CG-FID) y Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas (CG-EM), con la finalidad de eliminar cualquier rastro de compuestos aromáticos que hayan coeluído con la fracción de hidrocarburos saturados. Se emplearon columnas de 10 cm de alto y de 0,5 cm de diámetro; se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio en el extremo inferior de la columna y la fase estacionaria consistió en alúmina neutra activada. Los saturados disueltos en hexano, fueron sembrados en el tope de la columna y eluídos con el mismo solvente; el avance de los hidrocarburos aromáticos fue monitoreado con una lámpara UV. Se rotaevaporaron los saturados obtenidos, se dejaron secar y posteriormente fueron trasvasados con diclorometano a viales para ser analizados por CG-FID y CG-EM.

#### **4.6. Caracterización molecular de biomarcadores asociados a resinas tipo I y a la fracción de maltenos**

Para elaborar la caracterización molecular de los biomarcadores de la fracción de maltenos y de aquellos asociados a la fracción de resinas tipo I, se empleó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N Network DC System con una columna capilar DB-1 MS de 60 m de largo y 0,250 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  de diámetro interno y un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector.

El análisis de la distribución de n-alcanos e isoprenoides se efectuó mediante la técnica de cromatografía de gases (CG) utilizando un detector de ionización a la llama (FID) cuya temperatura era de 250°C, con un flujo de He de 40 mL/min y de aire de 450 mL/min. Los compuestos del tipo terpanos y esteranos se analizaron mediante un equipo de espectrometría de masas (EM) acoplado al CG, obteniéndose los iones m/z 191 (terpanos), m/z 177 (25-norhopanos), m/z 217 y 218 (esteranos). Las condiciones de operación del equipo se encuentran en el apéndice 5.

Una vez obtenidos los cromatogramas y fragmentogramas correspondientes, se procedió a identificar las señales obtenidas, realizar un análisis cualitativo del patrón de distribución y elaborar los cálculos de las relaciones de biomarcadores para interpretar y comparar los resultados. La metodología experimental que se llevó a cabo en éste trabajo de investigación, se observa en el esquema de la figura 10.



**Figura 10.** Representación esquemática de la metodología experimental.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente sección, se presentan los resultados obtenidos mediante CG-FID y CG-EM. Los resultados y análisis de los cromatogramas y fragmentogramas de las seis muestras de crudo, serán interpretados en dos grupos, uno correspondiente a los crudos no biodegradados (Alturitas ALT-17X, Guafita GF-22, Silvestre SSW-2 y Boscán B-240) y el otro a los biodegradados (Ayacucho HAM-2X y Junín IZZ-125); a su vez, los crudos no biodegradados, serán presentados en un orden de mayor a menor gravedad API.

### 5.1. Distribución de n-alcenos e isoprenoides para las muestras de crudos no biodegradados

En las figuras 11 a 14, se muestran los cromatogramas obtenidos a través de CG-FID para la fracción de hidrocarburos saturados de los maltenos y los saturados de la fracción de resinas tipo I, de los crudos ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240. La primera característica común a los cromatogramas de los hidrocarburos saturados de las resinas I, es la intensidad relativa o la respuesta que generan los n-alcenos de esta fracción, la cual es considerablemente menor a la generada por los n-alcenos de la fracción de maltenos, como reflejo de su menor concentración.

Para la muestra ALT-17X, se observa en el cromatograma de maltenos, una distribución completa de n-alcenos a partir del n-C<sub>13</sub> hasta el n-C<sub>34</sub> mientras que en el cromatograma de la fracción de resinas I, se visualizan los n-alcenos a partir del n-C<sub>16</sub>. Por su parte, en la muestra GF-22 la distribución de n-alcenos de la fracción de resinas I inicia en n-C<sub>15</sub>, en el crudo SSW-2 en n-C<sub>14</sub> y para B-240 en n-C<sub>15</sub>. Este hecho sugiere que los n-alcenos retenidos en la estructura de los asfaltenos corresponden a aquellos mayores a n-C<sub>14</sub>. Cabe destacar que para la obtención de ambas fracciones en todas las muestras, se aplicó el mismo procedimiento experimental y se mantuvieron las mismas condiciones de análisis, por lo que este factor no podría influir en la ausencia de alcanos < a n-C<sub>14</sub> en la fracción de resinas I.

Con respecto al patrón de distribución de los n-alcenos, se observa para la muestra ALT-17X en la figura 11a, una distribución unimodal hacia los n-alcenos < de n-C<sub>25</sub>, mientras que la distribución en el cromatograma 11b, exhibe una tendencia ligeramente bimodal con máximos en n-C<sub>18</sub> y n-C<sub>27</sub>. En la literatura, la forma de esta distribución tiende a asociarse al tipo de materia

orgánica (marina, continental o mixta) que predomina durante la sedimentación de la roca madre generadora del crudo (Peters et al., 2005), por lo que para el primer cromatograma se tendría un predominio de materia orgánica del tipo marina y para el segundo, una del tipo mixto; sin embargo, en este último caso, existen otros procesos que pudiesen estar controlando esta distribución de n-alcanos, como por ejemplo la retención de aquellos n-alcanos más pesados dentro de la fracción C<sub>15</sub><sup>+</sup>. Para evaluar y cuantificar el predominio de n-alcanos de mayor masa molecular sobre aquellos de menor masa molecular, se proponen en este estudio, las siguientes relaciones en las cuales se emplean las áreas de los n-alcanos de menor masa molecular sobre las áreas de los de mayor masa molecular, tomando como referencia para separarlos el n-alcano de 25 átomos de C:

$$\mathbf{A:} \frac{n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19} + n\text{-C}_{21} + n\text{-C}_{23}}{n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}}$$

$$\mathbf{B:} \frac{n\text{-C}_{18} + n\text{-C}_{20} + n\text{-C}_{22} + n\text{-C}_{24}}{n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32}}$$

$$\mathbf{C:} \frac{n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18} + n\text{-C}_{19} + n\text{-C}_{20} + n\text{-C}_{21} + n\text{-C}_{22} + n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{24}}{n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{32}}$$

A partir de la aplicación de las relaciones planteadas anteriormente, se busca comparar la abundancia relativa de los n-alcanos de mayor o menor masa molecular de una fracción a otra (hidrocarburos saturados de la fracción de maltenos e hidrocarburos saturados de la fracción de resinas I). En la relación denominada **A** sólo se emplean los n-alcanos impares y en la relación **B**, los n-alcanos pares, haciéndose esta distinción para observar si existe preferencia par o impar en alguna de las fracciones. Inicialmente, la predominancia par o impar se encuentra asociada a las condiciones rédox, además de ser influenciada por otros efectos como la madurez, el tipo de fuente de materia orgánica y la biodegradación (Peters et al., 2005). El último proceso mencionado no aplica para las muestras ALT-17 X, GF-22, SSW-2 y B-240, ya que se trata de crudos no biodegradados según estudios de caracterización previos y por la ausencia de la mezcla de compuestos no resueltos en las figuras 11a, 12a, 13a y 14a, además de la existencia de una

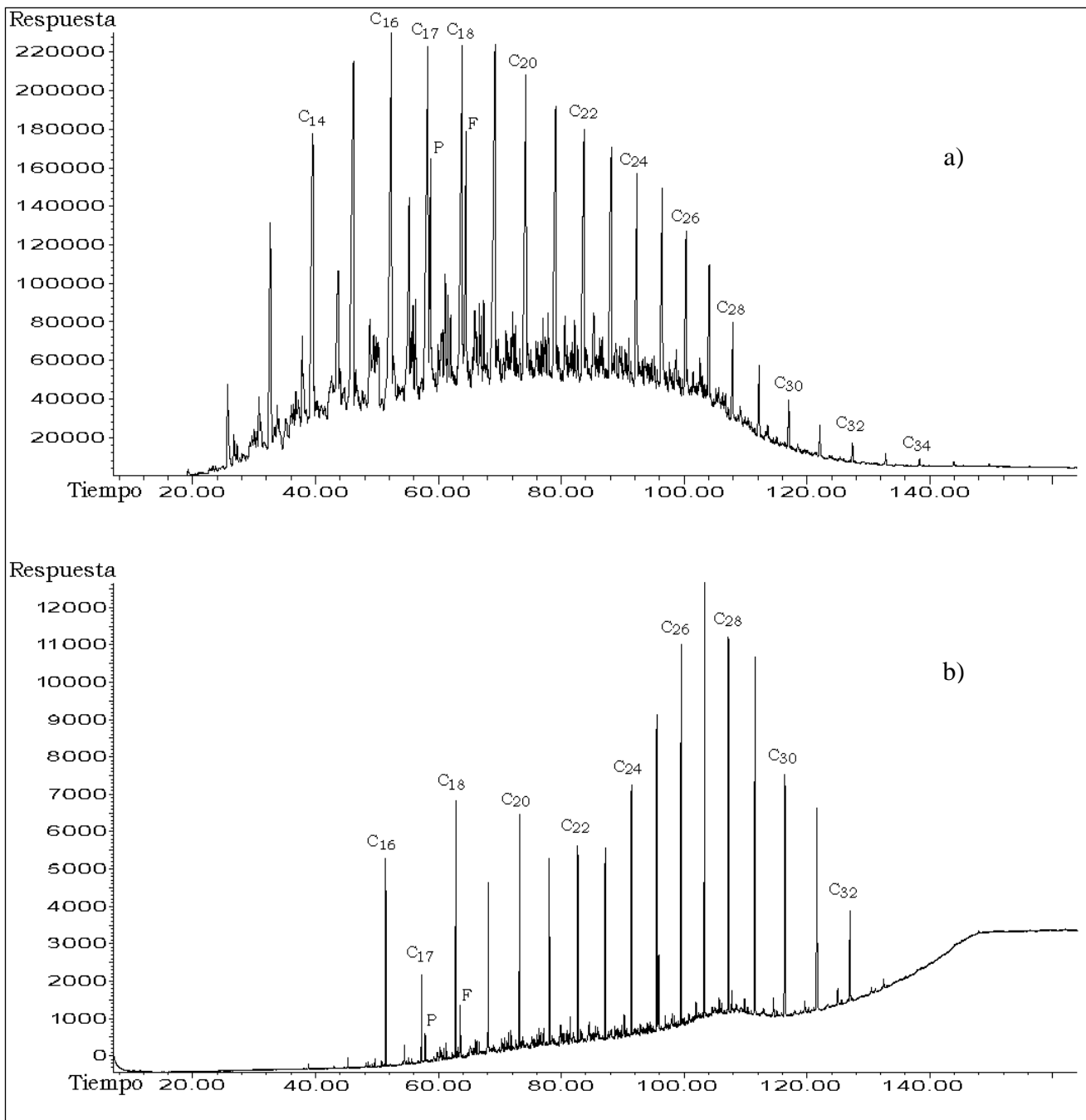
distribución completa de n-alcanos en los cromatogramas de ambas fracciones, obtenidos en esta investigación. En la tabla 3, se presentan los valores calculados empleando las relaciones **A**, **B** y **C**, para las cuatro muestras de crudo sin biodegradación.

**Tabla 3.** Cálculo de las relaciones **A**, **B** y **C** para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.

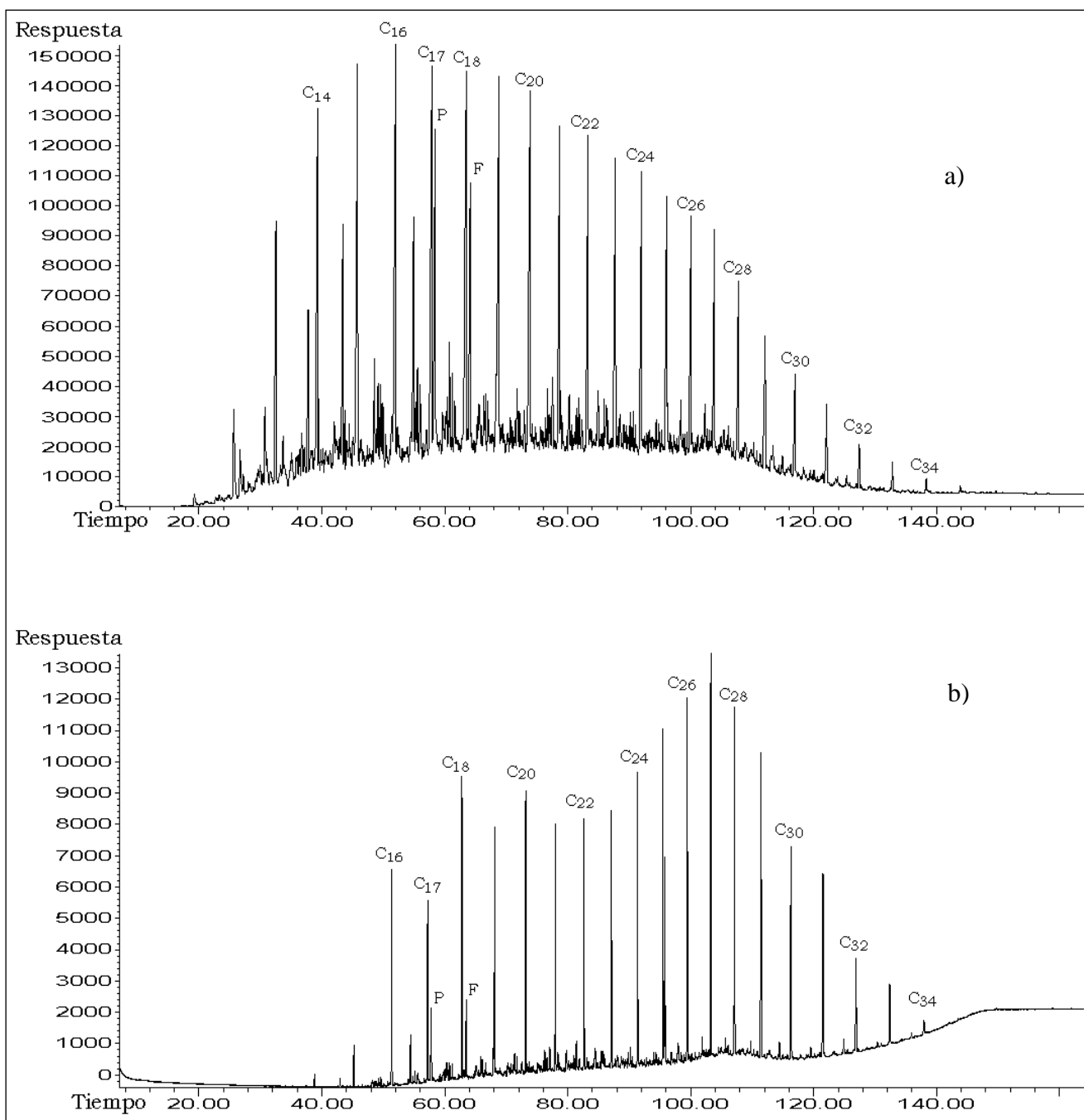
	<b>ALT-17X</b>	<b>GF-22</b>	<b>SSW-2</b>	<b>B-240</b>
Relación <b>A</b> en maltenos	5,02	2,67	3,67	2,98
Relación <b>A</b> en resinas I	0,67	0,82	1,42	0,77
Relación <b>B</b> en maltenos	3,83	2,21	2,60	2,30
Relación <b>B</b> en resinas I	0,36	0,61	0,93	0,54
Relación <b>C</b> en maltenos	4,31	2,41	3,06	2,61
Relación <b>C</b> en resinas I	0,50	0,71	1,16	0,65

A partir de la tabla 3 se puede observar que empleando cualquiera de las tres relaciones propuestas, existe un predominio de los n-alcanos de mayor masa molecular en la fracción de hidrocarburos saturados de resinas I para las muestras ALT-17X, GF-22 y B-240, puesto que los valores de las relaciones tienden a ser menores a la unidad; este efecto, puede visualizarse en los cromatogramas de las figuras 12a y 12b para la muestra GF-22 y 14a y 14b para B-240. Este fenómeno de predominancia de n-alcanos de mayor masa molecular, puede deberse a que los procesos de dispersión, los cuales consisten en el tipo principal de interacción entre estos compuestos y los asfaltenos, incrementan con el aumento de la masa molecular. En la muestra SSW-2, no pareciera cumplirse la tendencia del predominio de n-alcanos de mayor masa molecular al aplicar las relaciones **A** y **C**, ya que los valores generados son mayores a la unidad; sin embargo, el valor que se obtiene para la fracción de saturados de resinas I sigue siendo menor al valor que se observa para la fracción de saturados en los maltenos. En la figura 13a y 13b puede apreciarse esta distribución de n-alcanos, la cual exhibe para ambas fracciones, una tendencia unimodal hacia los n-alcanos menores a n-C<sub>25</sub>.

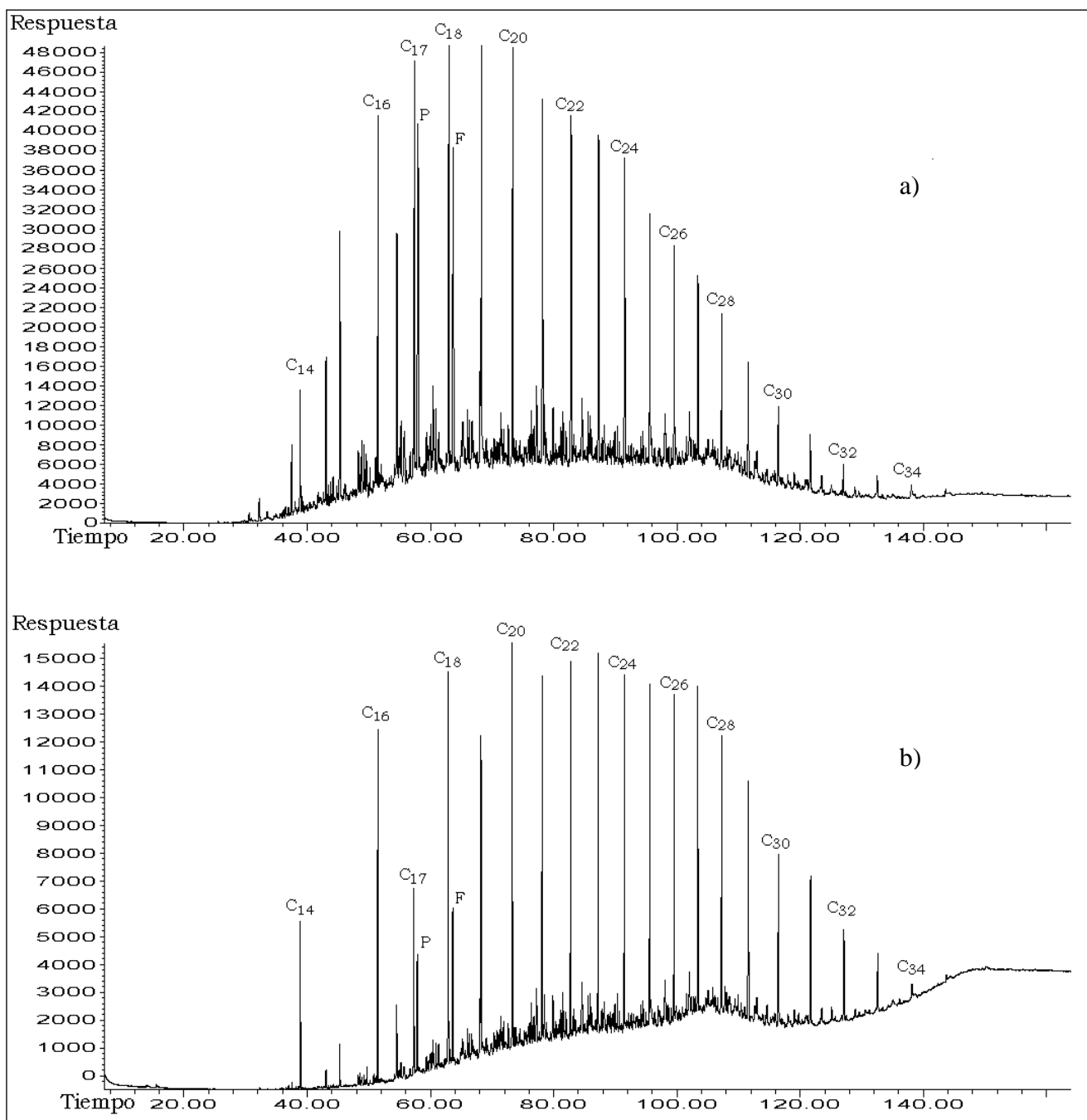




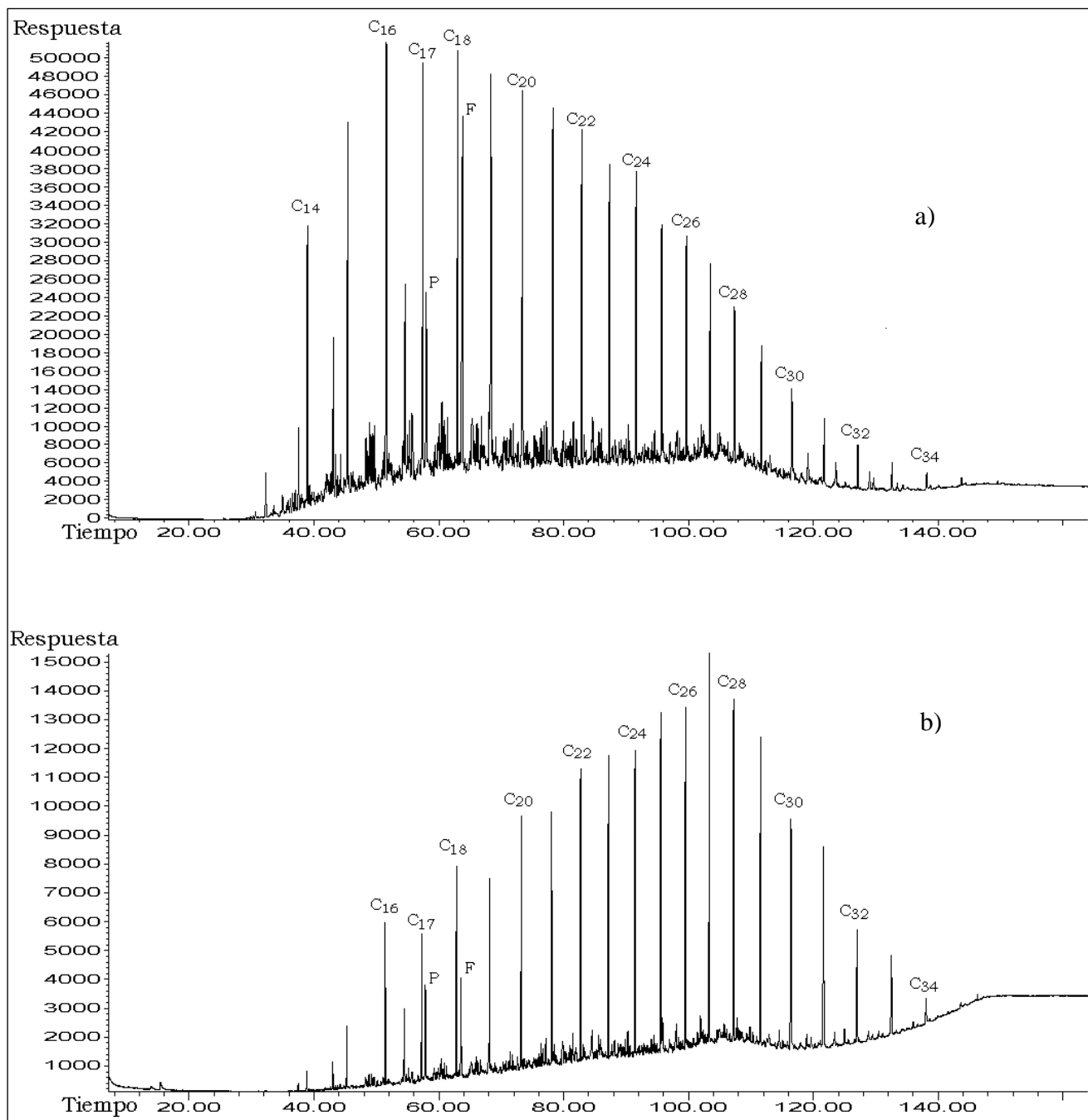
**Figura 11.** Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra ALT-17X: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I.



**Figura 12.** Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra GF-22: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I.



**Figura 13.** Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra SSW-2: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I.



**Figura 14.** Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra B-240: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I.

Con respecto a la forma de la distribución de los n-alcenos de la muestra GF-22 (figura 12a), se observa una tendencia predominante hacia los n-alcenos < a n-C<sub>25</sub> a diferencia de la figura 12b, la cual exhibe una distribución de carácter bimodal. En el caso de B-240, la distribución de los n-alcenos de la fracción de saturados de maltenos, tiene una tendencia unimodal con predominancia hacia los n-alcenos < a n-C<sub>25</sub>; esta misma tendencia, puede observarse en la fracción de saturados de las resinas I de la misma muestra, sin embargo, el intervalo predominante se encuentra entre n-C<sub>20</sub> a n-C<sub>29</sub>.

Para determinar si existe una predominancia par o impar en la distribución de n-alcenos, se aplican los índices conocidos como CPI y OEP, descritos en el apéndice 1, para ambas fracciones de las muestras de crudo; estas relaciones se pueden observar en la tabla 4.

**Tabla 4.** Cálculo de los índices CPI y OEP para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.

	<b>ALT-17X</b>	<b>GF-22</b>	<b>SSW-2</b>	<b>B-240</b>
CPI (2) para maltenos	1,0	1,1	1,3	1,2
CPI (2) para resinas I	1,2	1,0	1,1	1,2
CPI (3) para maltenos	1,0	1,0	1,0	1,0
CPI (3) para resinas I	1,1	1,1	0,8	1,1
OEP (1) para maltenos	1,0	1,0	1,0	1,0
OEP (1) para resinas I	0,9	1,0	1,1	1,0
OEP (2) para maltenos	1,0	1,0	1,0	1,0
OEP (2) para resinas I	1,1	1,2	1,0	1,0

Para elaborar los cálculos de predominancia par o impar, se emplearon las relaciones CPI<sub>2</sub> y CPI<sub>3</sub> puesto que no implicaban el uso del n-C<sub>33</sub>, ya que en la fracción de resinas I de la muestra ALT-17X no se observó este n-alceno, y era necesario emplear relaciones que permitiesen comparar los valores de ambas fracciones para todas las muestras.

Como se puede observar de la tabla 4, al aplicar las relaciones CPI y OEP en una misma fracción (ya sea en la fracción de maltenos o en la fracción de resinas), el valor generado es similar; al comparar el valor obtenido con una relación entre ambas fracciones, se observa que la información aportada es la misma. Los valores cercanos o iguales a uno indican que el crudo es térmicamente maduro (sin indicar específicamente en cuál etapa de madurez se encuentra) ya que el incremento de este parámetro produce la pérdida de la predominancia par o impar en un crudo

(Peters et al., 2005). Los valores de  $OEP_1$  en la muestra ALT-17X y  $CPI_3$  en SSW-2, que parecieran diferir entre ambas fracciones, siguen siendo valores cercanos a uno indicativos de la pérdida de predominancia par o impar.

Otra característica importante a evaluar en la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I, es la presencia o ausencia de los isoprenoides pristano y fitano, al igual que la proporción en la cual son retenidos estos compuestos en la estructura de los asfaltenos. Esta importancia radica en que el cálculo de algunas relaciones de n-alcános e isoprenoides pueden aportar información acerca de las condiciones redox en el ambiente de sedimentación como por ejemplo la relación pristano/fitano (Peters et al., 2005). Las condiciones reductoras o anóxicas en los sedimentos promueven la generación de fitano, mientras que en un ambiente óxico, ocurre la conversión de la cadena fitol de la clorofila a pristano (Peters et al., 2005).

Existen otras relaciones que implican el uso de estos isoprenoides, tales como aquellas utilizadas como parámetro de madurez o de biodegradación, si fuese el caso, pristano/n- $C_{17}$  y fitano/n- $C_{18}$ . En este estudio, la información aportada por estas relaciones en la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I, no sólo está condicionada por las características paleoambientales, la madurez o la biodegradación, sino también, por los procesos de retención de uno u otro isoprenoide o de los n-alcános. La tabla 5, presenta los valores calculados con estas relaciones para los saturados de ambas fracciones.

**Tabla 5.** Relaciones de n-alcános e isoprenoides para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.

	<b>ALT-17X</b>	<b>GF-22</b>	<b>SSW-2</b>	<b>B-240</b>
Pr/ F en maltenos	0,8	1,4	1,1	0,4
Pr/ F en resinas I	0,5	0,9	0,7	0,9
Pr/ n- $C_{17}$ en maltenos	0,4	0,8	1,2	0,5
Pr/ n- $C_{17}$ en resinas I	0,5	0,7	1,1	0,9
F/ n- $C_{18}$ en maltenos	0,6	0,6	0,9	1,1
F/ n- $C_{18}$ en resinas I	0,3	0,4	0,6	0,8

Las muestras ALT-17X y B-240, exhiben valores de la relación Pr/F menores a uno en ambas fracciones, sin embargo, el valor correspondiente a la fracción de resinas I en ALT-17X, es un 30% menor que el valor reportado para la fracción de maltenos; la disminución del valor de la

relación, se debe a una mayor proporción de fitano retenido con respecto al pristano (el valor del área de fitano corresponde al doble del área de pristano). En el caso de B-240, sigue predominando la retención del isoprenoide fitano por encima de pristano, pero la proporción en la cual son retenidos disminuye, siendo sólo una octava parte mayor que éste.

Peters et al. (2005), indican que durante la catagénesis temprana, ocurre una liberación preferencial de los precursores de pristano comparado con los de fitano a partir del querógeno; los compuestos heteroatómicos generados (resinas y asfaltenos) pudiesen estar interactuando con una mayor proporción relativa del isoprenoide fitano en comparación al pristano.

El valor de la relación Pr/F de la fracción de maltenos de la muestra GF-22, concuerda con los resultados obtenidos para crudos del campo Guafita en el trabajo realizado por Labrador et al. (1995), quienes indican el predominio del isoprenoide pristano, permitiendo inferir un ambiente de sedimentación moderadamente reductor con aporte de materia orgánica tanto continental como marina. Sin embargo, el valor calculado para la fracción de saturados en resinas I es menor a uno, interpretándose como condiciones más reductoras según lo estipulado por Diyik et al. (1978, en Peters et al., 2005). Esta discrepancia entre los valores obtenidos para cada fracción, se explica por el proceso de retención del isoprenoide fitano, ya que en esta muestra, el área de fitano es alrededor de un 12,5% más del área de pristano (una octava parte mayor). Este hecho también se presenta en la muestra SSW-2, donde se obtiene para la fracción de saturados de maltenos un valor mayor o cercano a uno relacionado con un ambiente reductor a moderadamente reductor, lo cual concuerda con el trabajo realizado por López et al. (1998), quienes indican que los crudos de Silvestre fueron generados en condiciones más reductoras que los crudos de Guafita. Por su parte, el valor de la fracción de resinas I, menor a la unidad, refleja la mayor proporción de fitano en la fracción de hidrocarburos saturados de las resinas I; para la muestra SSW-2, el área de isoprenoide fitano, es un 25% mayor que el área de pristano. El uso de la relación Pr/F, especialmente en el rango entre 0,8 y 3,0 para indicar condiciones paleoambientales específicas, debe ir acompañado de otros parámetros (como concentración de azufre, de porfirinas y otras relaciones de biomarcadores) que corroboren la información aportada por esta relación (Peters et al., 2005).

En cuanto a las relaciones de Pr/n-C<sub>17</sub> y F/n-C<sub>18</sub>, se puede observar de la tabla 5, que las relaciones del isoprenoide con el n-alcano respectivo, mantienen la misma tendencia en cuanto a una posible interpretación de madurez, para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 (en esta última muestra sólo se mantiene la relación Pr/n-C<sub>17</sub>), es decir, que si en la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos el n-alcano se encuentra en mayor proporción que el isoprenoide, también existirá de esta manera en la fracción de hidrocarburos saturados de resinas I. Si por el contrario, el isoprenoide se encuentra en mayor proporción que el n-alcano en la fracción de maltenos, también se presentará en esta relación, en la fracción de resinas I (muestra SSW-2). La relación F/n-C<sub>18</sub> en la fracción de saturados de resinas I de la muestra B-240, exhibe un comportamiento contrario al de los n-alcanos de la fracción de maltenos, indicando que el isoprenoide se encuentran en mayor proporción que el n-alcano.

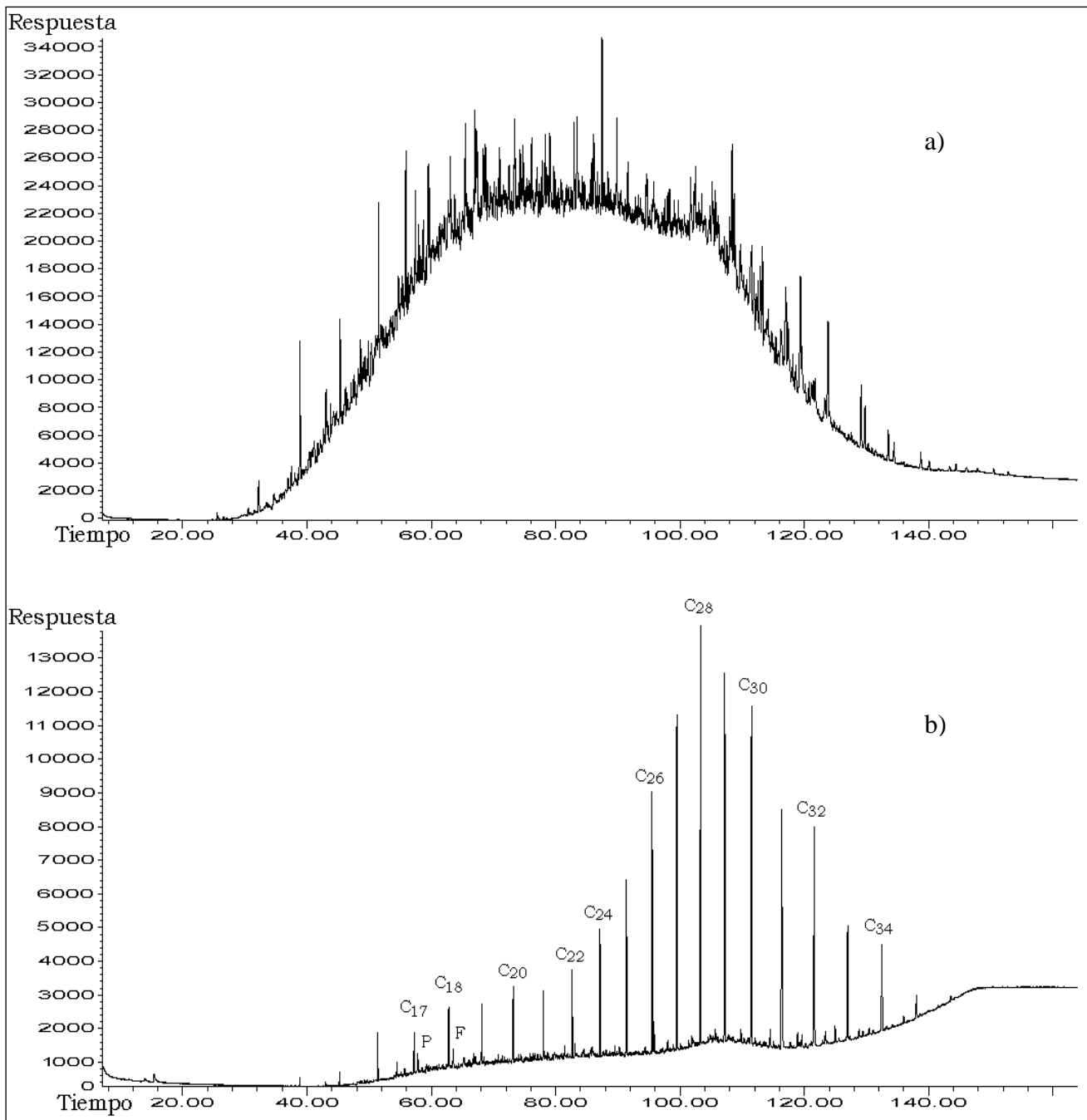
## **5.2. Distribución de n-alcanos e isoprenoides para las muestras de crudos biodegradados**

En las figuras 15 y 16, se pueden observar los cromatogramas de ambas fracciones para las muestras de crudo HAM-2X e IZZ-125.

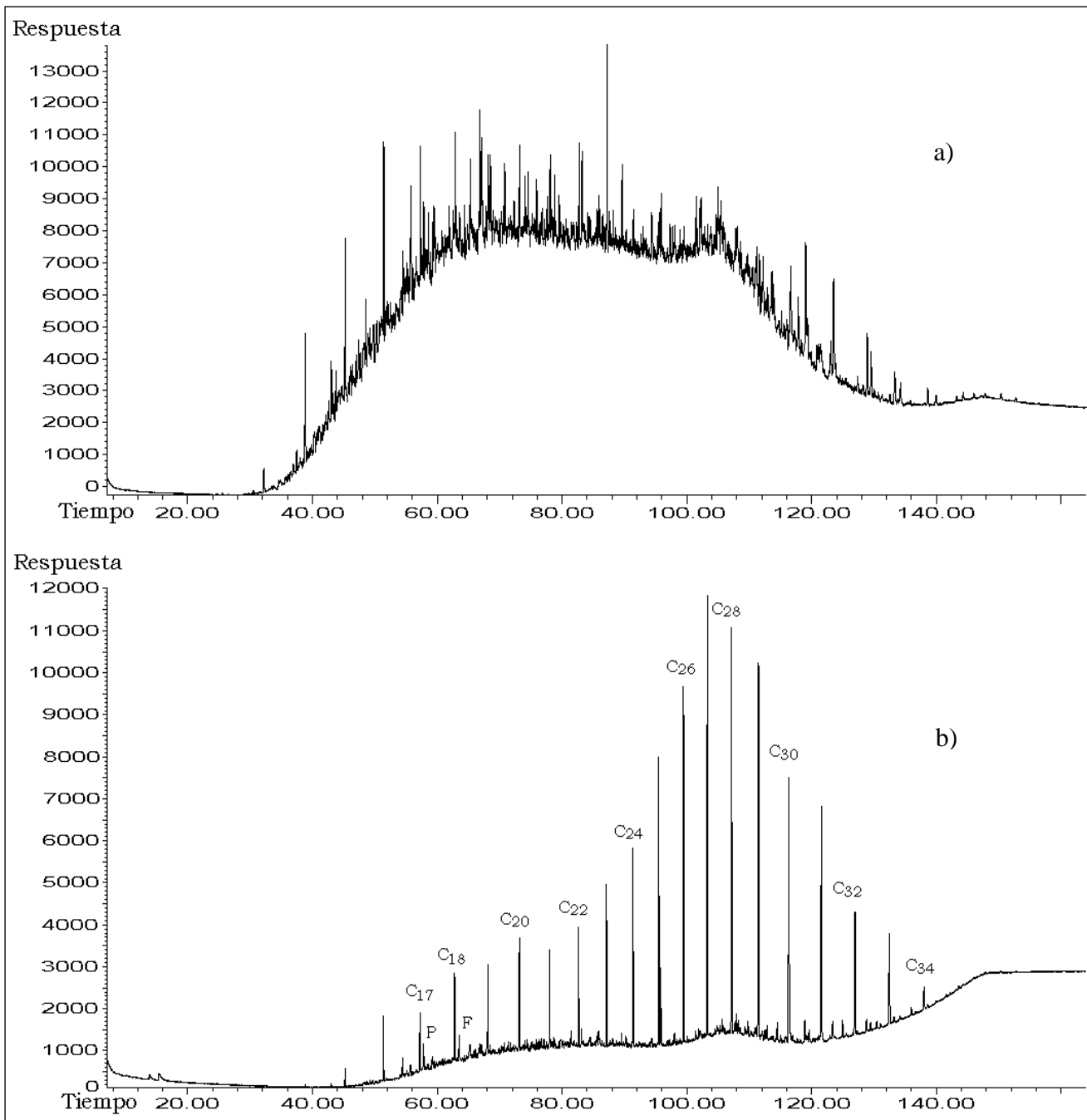
Para la muestra HAM-2X, la respuesta o intensidad relativa de la señal que aparece para los cromatogramas de saturados en resinas I, se encuentra en el mismo orden que el que se presenta para los cromatogramas de saturados de maltenos. En el caso de IZZ-125, la respuesta de los n-alcanos en la fracción de maltenos corresponde a aproximadamente el doble de la respuesta de los n-alcanos en la fracción de resinas I.

En los cromatogramas de hidrocarburos saturados de la fracción de maltenos, para ambas muestras, no se observa la distribución normal de los n-alcanos, de hecho, hay un levantamiento de la línea base como consecuencia de la presencia de la mezcla de compuestos no resueltos, producto de la biodegradación de ambos crudos, tal como se ha reportado en trabajos de caracterización de crudos de la Faja Petrolífera (López y Pasquali, 1988).





**Figura 15.** Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra HAM-2X: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I.



**Figura 16.** Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra IZZ-125: a) saturados de la fracción de maltenos, b) saturados de la fracción de resinas I.

La característica más importante al observar el cromatograma de la fracción de resinas I para la muestra HAM-2X, es la existencia de una distribución de n-alcános del tipo unimodal desde n-C<sub>16</sub> hasta n-C<sub>34</sub> (lo mismo que ocurre con las muestras sin biodegradación), con una tendencia hacia los n-alcános > a n-C<sub>25</sub>. Este tipo de distribución también puede apreciarse en el cromatograma de la fracción de resinas I de la muestra IZZ-125 (figura 16b). El principal hecho que se observa al comparar los cromatogramas de ambas fracciones, es el efecto de preservación ante la alteración por biodegradación de los n-alcános mayores a n-C<sub>16</sub>, como consecuencia de los procesos de retención de estos compuestos en la estructura de los asfaltenos, lo cual inhibe el ataque bacterial. La intensidad relativa o respuesta de los n-alcános entre n-C<sub>16</sub> y n-C<sub>24</sub> es más baja que la presentada por los cromatogramas de hidrocarburos saturados de resinas I de las muestras sin biodegradación.

En la tabla 6, se muestran los valores de las relaciones **A**, **B** y **C** para la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I de los crudos HAM-2X e IZZ-125; no se presentan las correspondientes a la fracción de maltenos, puesto que no fue posible identificar e integrar las señales.

**Tabla 6.** Cálculo de las relaciones **A**, **B** y **C** para las muestras HAM-2X e IZZ-125.

	<b>HAM-2X</b>	<b>IZZ-125</b>
Relación <b>A</b> en maltenos	-	-
Relación <b>A</b> en resinas I	0,28	0,32
Relación <b>B</b> en maltenos	-	-
Relación <b>B</b> en resinas I	0,18	0,25
Relación <b>C</b> en maltenos	-	-
Relación <b>C</b> en maltenos	0,23	0,30

La predominancia de n-alcános > a n-C<sub>25</sub> para las muestras HAM-2X e IZZ-125, genera valores de las relaciones **A**, **B** y **C** menores a la unidad, asociado a la retención de n-alcános de mayor masa molecular, como ocurre en el caso de las muestras de crudos sin biodegradación. Para la fracción de hidrocarburos saturados de resinas tipo I, se han calculado las relaciones de n-alcános e isoprenoides, las cuales se presentan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Relaciones de n-alcános e isoprenoides para las muestras HAM-2X e IZZ-125.

	<b>HAM-2X</b>	<b>IZZ-125</b>
Pr/ F en maltenos	-	-
Pr/ F en resinas I	0,91	0,91
Pr/ n-C <sub>17</sub> en maltenos	-	-
Pr/ n-C <sub>17</sub> en resinas I	0,78	0,74
F/ n-C <sub>18</sub> en maltenos	-	-
F/ n-C <sub>18</sub> en resinas I	0,61	0,54

Las relaciones de Pr/F para las muestras HAM-2X e IZZ-125, generan valores menores a la unidad, reflejando la mayor proporción de fitano retenido en la estructura de los asfaltenos. Por su parte, las relaciones Pr/ n-C<sub>17</sub> y F/ n-C<sub>18</sub>, indican en este caso, un predominio de los n-alcános sobre los isoprenoides. Las condiciones rédox reportadas por el trabajo de caracterización de crudos de la Cuenca Oriental (Alberdi, 1987), sugieren un ambiente reductor del tipo euxínico (%S > a 1) para los crudos de la Faja Petrolífera, lo cual concuerda con los valores generados por la relación Pr/F para las muestras HAM-2X e IZZ-125 en la fracción de resinas I, teniendo en cuenta, que en esta fracción la abundancia del isoprenoide fitano es mayor a la del pristano, hecho que se observa en la fracción de resinas I para todas las muestras de crudo estudiadas.

### **5.3. Terpanos en las muestras de crudos no biodegradados**

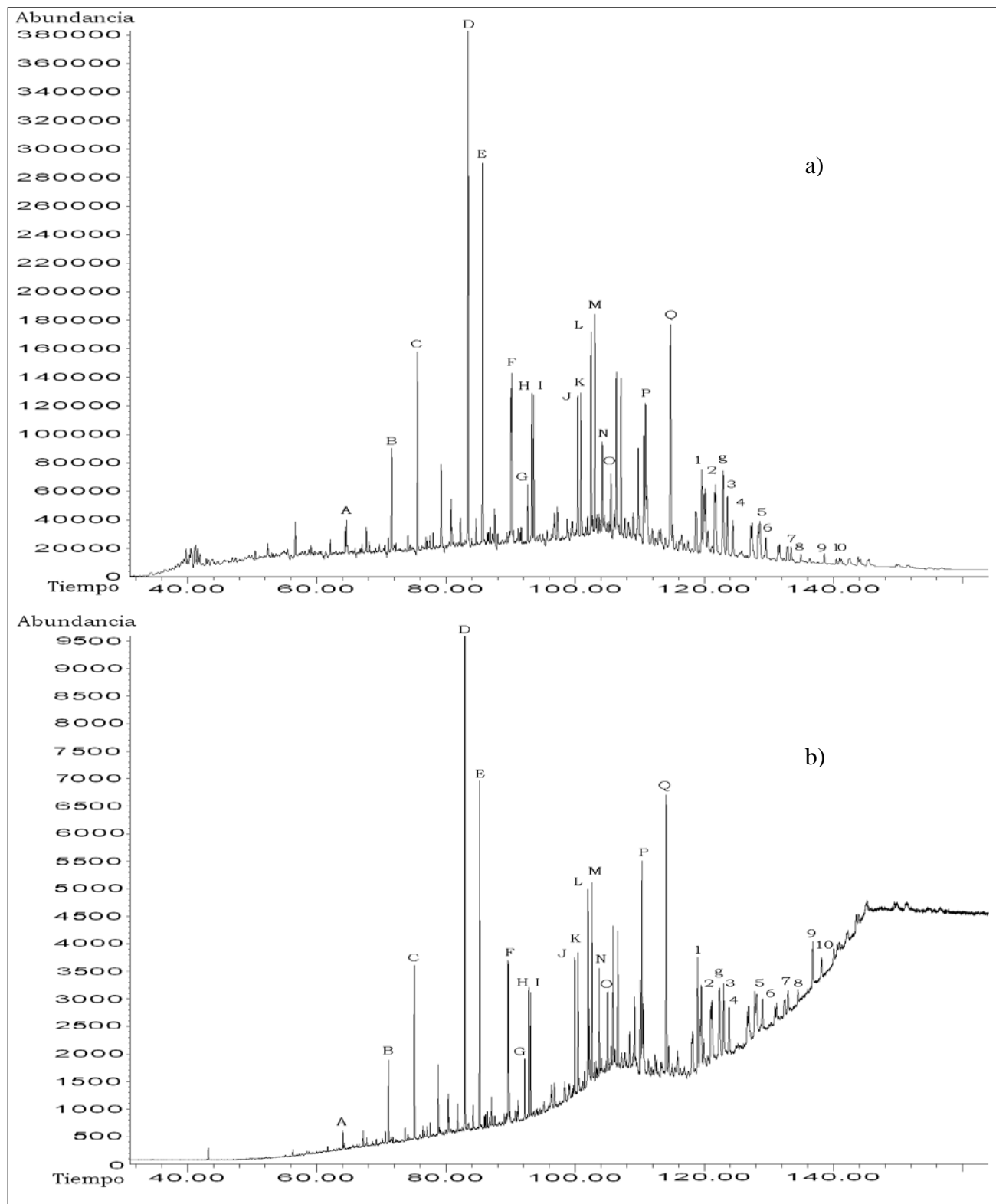
Los fragmentogramas de terpanos (m/z: 191) para ambas fracciones estudiadas, se observan en las figuras 17, 18, 19 y 20. La primera característica de los fragmentogramas, común a todas las muestras (ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240), es la menor abundancia que presentan los terpanos en la fracción de resinas I en comparación con la abundancia que se observa para los terpanos de la fracción de maltenos.

La forma y distribución de las señales de los fragmentogramas de terpanos se conserva en ambas fracciones; visualmente, las señales mantienen las relaciones de altura y aparecen a los mismos tiempos de retención. Para los fragmentogramas de terpanos en resinas I de las muestras ALT-17X y GF-22, se observa un levantamiento pronunciado de la línea base hacia los terpanos pentacíclicos, el cual es menos evidente para las muestras SSW-2 y B-240, lo cual podría atribuirse a la baja concentración de los compuestos en la fracción de resinas I o a la existencia de compuestos que no pueden ser resueltos.

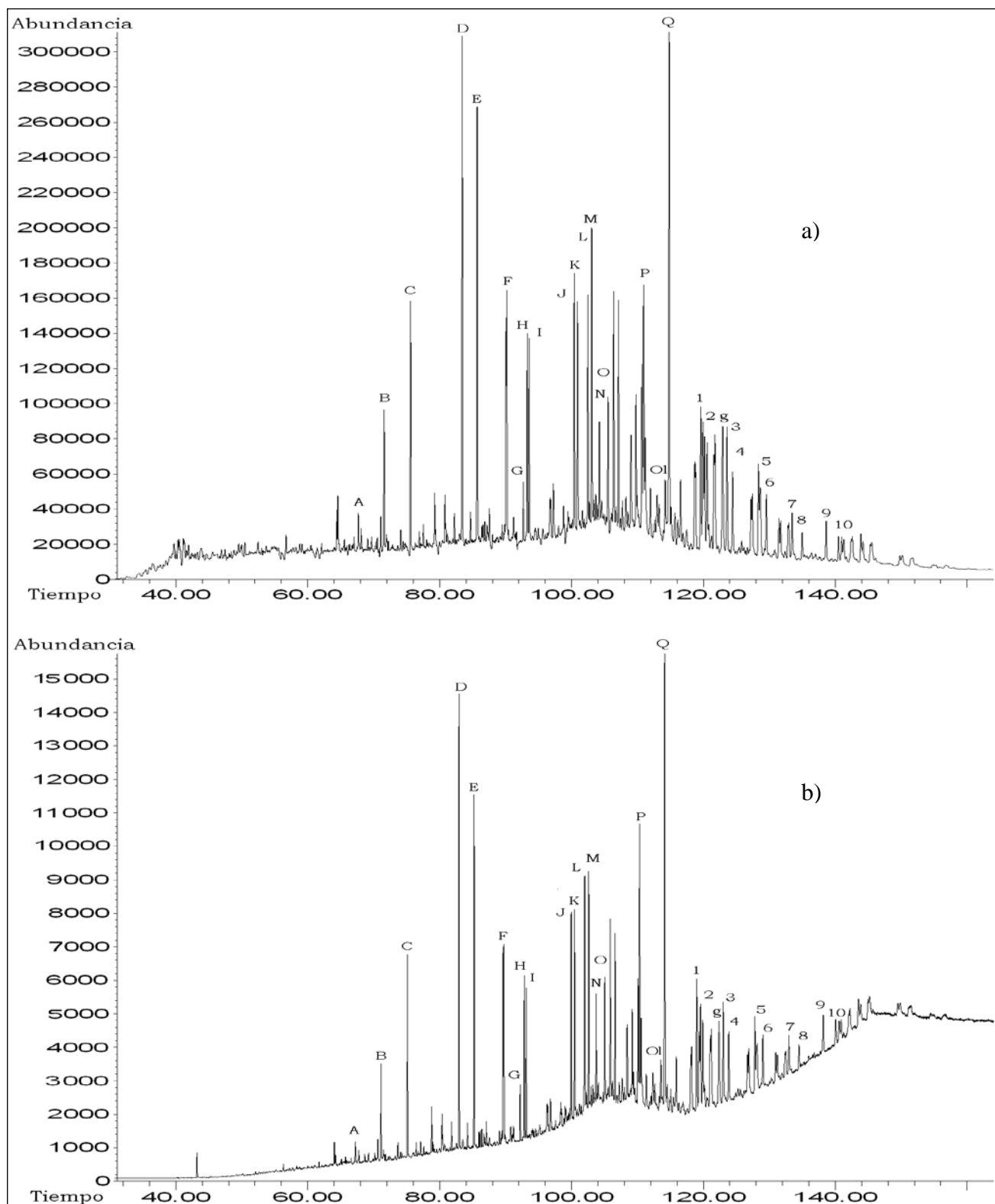
En la tabla 8 se encuentra la nomenclatura empleada para la identificación de las señales de los fragmentogramas de terpanos.

**Tabla 8.** Nomenclatura empleada para la identificación de terpanos.

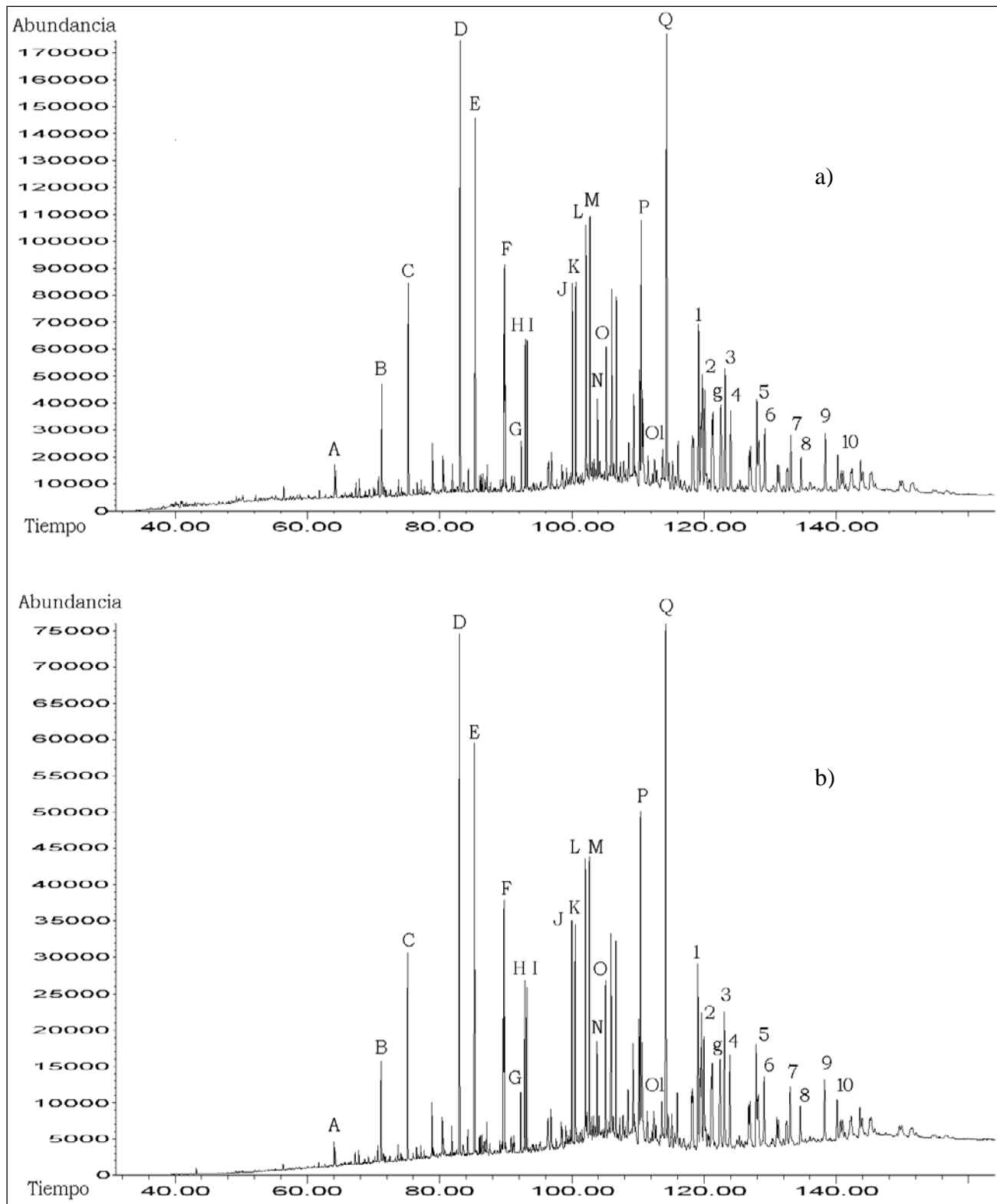
<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>
A	C <sub>19</sub> Terpano tricíclico
B	C <sub>20</sub> Terpano tricíclico
C	C <sub>21</sub> Terpano tricíclico
D	C <sub>23</sub> Terpano tricíclico (C <sub>23-3</sub> )
E	C <sub>24</sub> Terpano tricíclico
F	C <sub>25</sub> Terpano tricíclico
G	C <sub>24</sub> Terpano tetracíclico (C <sub>24-4</sub> )
H	C <sub>26</sub> Terpano tricíclico (22R)
I	C <sub>26</sub> Terpano tricíclico (22S)
J	C <sub>28</sub> Terpano tricíclico (22R)
K	C <sub>28</sub> Terpano tricíclico (22S)
L	C <sub>29</sub> Terpano tricíclico (22R)
M	C <sub>29</sub> Terpano tricíclico (22S)
N	C <sub>27</sub> 18 $\alpha$ -22,29,30- Trisnorneohopano (Ts)
O	C <sub>27</sub> 17 $\alpha$ -22,29,30- Trisnorhopano (Tm)
P	C <sub>29</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -30- Norhopano
Q	C <sub>30</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -30- Hopano (C <sub>30</sub> -H)
1	C <sub>31</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 S)
2	C <sub>31</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 R)
3	C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 S)
4	C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 R)
5	C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 S)
6	C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 R)
7	C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 S)
8	C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 R)
9	C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 S)
10	C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Homohopano (22 R)
Ol	C <sub>30</sub> 18 $\alpha$ - Oleanano
g	C <sub>30</sub> Gammacerano



**Figura 17.** Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra ALT-17X: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.

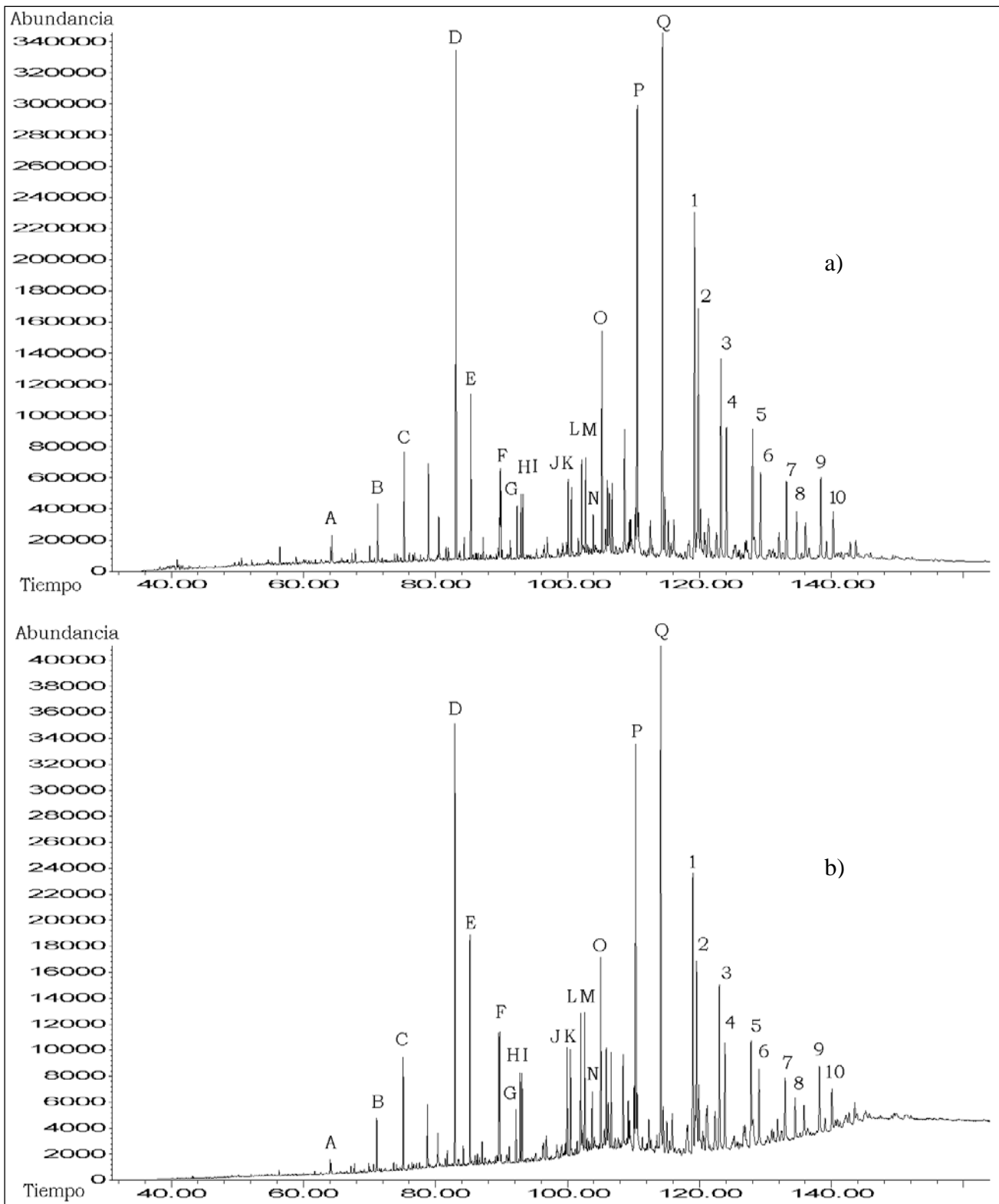


**Figura 18.** Fragmentogramas  $m/z$ : 191 para la muestra GF-22: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.



**Figura 19.** Fragmentogramas  $m/z$ : 191 para la muestra SSW-2: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.





**Figura 20.** Fragmentogramas  $m/z$ : 191 para la muestra B-240: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.

A partir de los valores de área obtenidos para los fragmentogramas de ambas fracciones, se procedió a calcular una serie de relaciones empleadas comúnmente para determinar algunas características de los crudos, como por ejemplo la predominancia de materia orgánica (marina, terrestre o mixta), las condiciones rédox y litofacies de la roca fuente durante la sedimentación y el grado de madurez de los crudos. Estas relaciones se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Relaciones de terpanos para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240

	<b>ALT-17X</b>	<b>GF-22</b>	<b>SSW-2</b>	<b>B-240</b>
$C_{24-4}/C_{23-3}$ en maltenos	0,12	0,12	0,12	0,11
$C_{24-4}/C_{23-3}$ en resinas I	0,13	0,13	0,13	0,13
% 18 $\alpha$ - Ol/ $C_{30}$ Hop en maltenos	-	8,36	6,21	-
% 18 $\alpha$ - Ol/ $C_{30}$ Hop en resinas I	-	8,38	6,42	-
$C_{35}$ S+R / $C_{34}$ S+R en maltenos	0,6	0,9	1,1	1,1
$C_{35}$ S+R / $C_{34}$ S+R en resinas I	1,3	0,9	1,1	1,1
$C_{32}$ S/ S+R en maltenos	0,64	0,61	0,62	0,59
$C_{32}$ S/ S+R en resinas I	0,63	0,60	0,61	0,59
Ts/ Ts+ Tm en maltenos	0,55	0,40	0,32	0,13
Ts/ Ts+ Tm en resinas I	0,56	0,41	0,32	0,22

La relación  $C_{24-4}/C_{23-3}$  tiende a emplearse como un indicador de fuente de materia orgánica, donde la abundancia del  $C_{24-4}$  parece ser indicativa de una roca fuente carbonática o de evaporitas, de igual manera, es común en crudos donde predomina la materia orgánica terrestre (Peters et al., 2005); como se puede observar de la tabla 9, los valores de esta relación se mantienen en el mismo orden para ambas fracciones estudiadas (maltenos y resinas I), en las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240, indicando que no hay un proceso de retención selectiva de estos compuestos en la estructura de los asfaltenos.

Para las muestras GF-22 y SSW-2 en las cuales se observa la presencia de oleanano en los fragmentogramas correspondientes (figuras 18 y 19), se calculó este índice para ambas fracciones con el fin de comparar si la información aportada por este valor era similar. Como se puede apreciar en la tabla 9, el índice de oleanano (expresado en porcentaje) de la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos de las muestras GF-22 y SSW-2, genera un valor similar al obtenido de la fracción de saturados en las resinas I, indicando un bajo aporte de materia orgánica terrestre, siendo aún menor este aporte para la muestra SSW-2, lo que concuerda con el estudio

de caracterización de López et al (1998). En los fragmentogramas de terpanos de las muestras ALT-17X y B-240 no se observa el oleanano por lo que en la tabla 9 no aparece reportada esta relación.

Por su parte, la relación  $C_{35} S+R / C_{34} S+R$ , empleada como indicador de las condiciones redox y el tipo de litofacies del ambiente de sedimentación (Peters et al., 2005), muestra valores consistentes en ambas fracciones con los estudios de caracterización realizados previamente, donde se indica que aquellos crudos que exhiben una mayor proporción de los homohopanos  $C_{35}$ , como por ejemplo Silvestre (SSW-2), fueron generados por una roca fuente con litofacies ricas en carbonatos en comparación a crudos como Guafita (GF-22), donde probablemente las litofacies eran más ricas en siliciclastos (Labrador et al., 1995; López et al., 1998). El crudo B-240, también exhibe para ambas fracciones, un valor de la relación de homohopanos mayor a la unidad, debido a su proveniencia de una roca fuente rica en calizas argiláceas y lutitas calcáreas denominada Formación La Luna (Talukdar et al., 1986). Con respecto a la muestra ALT-17X, se observa una diferencia entre el valor de la relación  $C_{35} S+R / C_{34} S+R$  de la fracción de saturados de maltenos y la fracción de saturados de resinas I, ya que el valor en la fracción de maltenos es menor al valor obtenido para fracción de resinas I; aunque esta relación se puede ver afectada por procesos como la madurez térmica (la relación decrece con el incremento de la madurez) y la biodegradación, en el caso de la muestra ALT-17X, no podría explicarse a través de alguno de estos procesos, ya que se ha determinado que este crudo no se encuentra biodegradado, además de que la madurez sería un proceso que afectaría de manera general a todas las fracciones del crudo. Sin embargo, al no presentarse variación de esta relación en la fracción de saturados de resinas I en las muestras de crudos no biodegradados GF-22, SSW-2 y B-240, se podría decir que el proceso de retención de los terpanos pentacíclicos ocurre en la misma proporción en la cual se encuentran estos compuestos en la fracción de saturados en los maltenos.

La relación comúnmente empleada como parámetro de madurez,  $C_{32}S/S+R$ , exhibe valores bastante similares en ambas fracciones (tabla 9); la disparidad entre los valores en la unidad de las centésimas, puede deberse a ligeras diferencias en la integración de las señales. En la muestra GF-22, los valores 0,61 (fracción de maltenos) y 0,60 (fracción de resinas I) ubican a la roca madre generadora de este crudo en la etapa de generación, al igual que a las muestras SSW-2 y

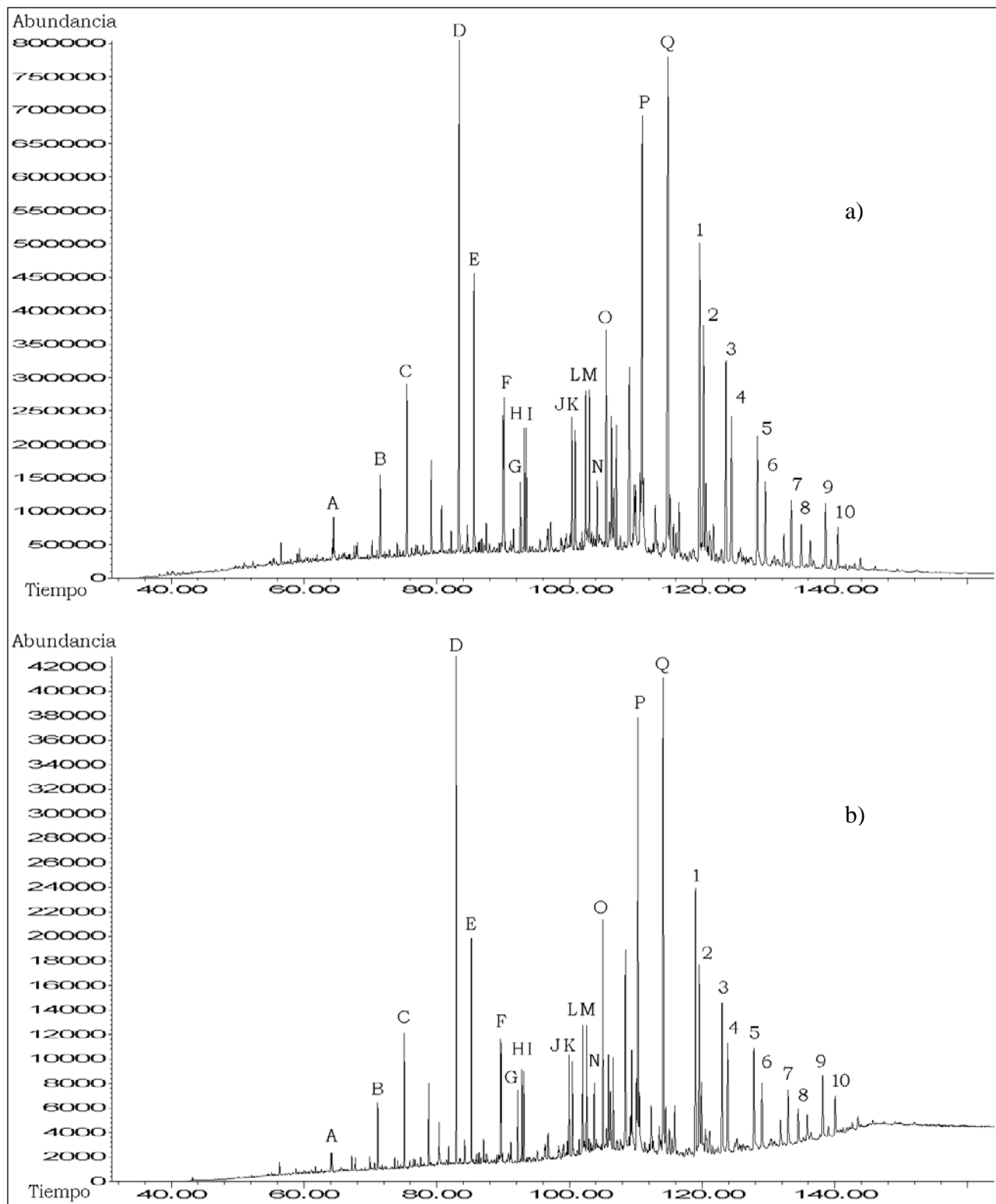
B-240. La muestra ALT-17X, exhibe un valor ligeramente mayor a 0,62, el cual constituye el límite superior de esta relación, para la etapa de generación. En este caso, los procesos de retención en asfaltenos tampoco influyen en los valores presentados por los terpanos en ambas fracciones.

En el caso de la relación  $T_s/T_s + T_m$ , usada como parámetro de madurez basado en la mayor estabilidad de  $T_s$  sobre  $T_m$  (Peters et al., 2005), tampoco se observa la retención preferencial de uno u otro terpano en la fracción de resinas I, puesto que los valores en ambas fracciones se mantienen similares.

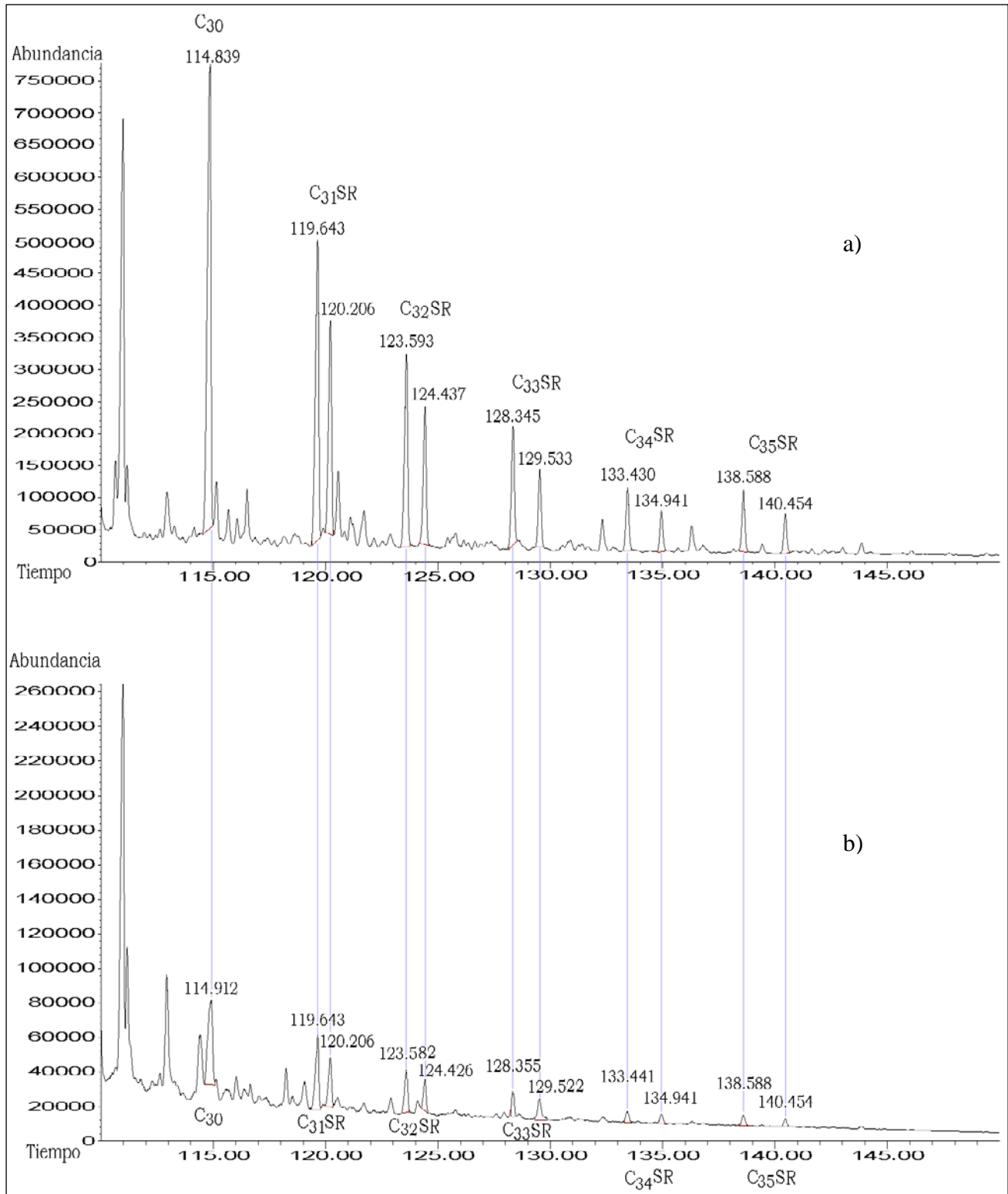
#### **5.4. Terpanos en las muestras de crudos biodegradados**

Los fragmentogramas de terpanos de las muestras HAM-2X e IZZ-125 se exhiben en las figuras 21 y 24. Como ocurre con las muestras de crudos no biodegradados, la abundancia de los terpanos de la fracción de resinas I, es mucho menor a la que presentan los terpanos de la fracción de maltenos.

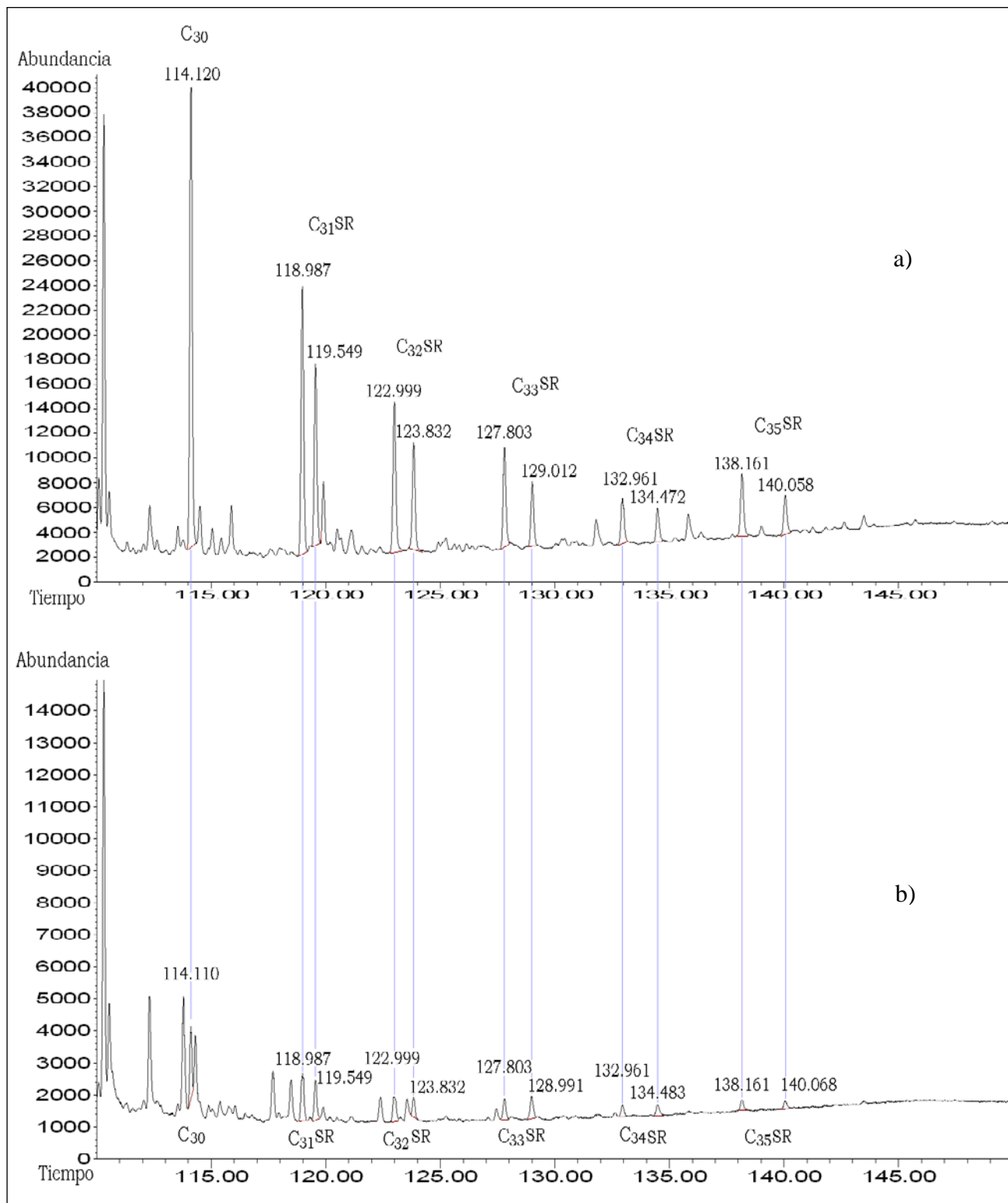
Para la muestra HAM-2X se observa una distribución similar de los terpanos en ambas fracciones (figura 21), con la aparición de las señales a tiempos de retención cercanos; sin embargo, la forma que presentan los homohopanos difiere de una fracción a otra, pues en la fracción de maltenos no se evidencia claramente un patrón en forma de V, lo que sí se presenta en el fragmentograma de resinas I. Esta discrepancia podría deberse a un posible inicio de la degradación microbial del homohopano  $C_{35}$  sobre el  $C_{34}$ . A pesar de que la susceptibilidad de los homohopanos a la biodegradación no está totalmente definida, Peters et al. (2005) sugieren dos vías por las cuales la biodegradación podría llevarse a cabo: mediante la oxidación de la cadena lateral o por la degradación del núcleo cíclico; la primera vía favorecería la biodegradación selectiva de los homohopanos de mayor masa molecular, mientras que en la segunda, la mayor longitud de la cadena representaría una mayor dificultad. Sin embargo en el fragmentograma de los 25-norhopanos (Figura 23) no se evidencia el desplazamiento hacia la izquierda de la señal producida por los homohopanos  $C_{35}$  S y R como consecuencia de la pérdida de un grupo metilo en estos homohopanos en la posición  $C_{10}$  (Peters et al., 2005).



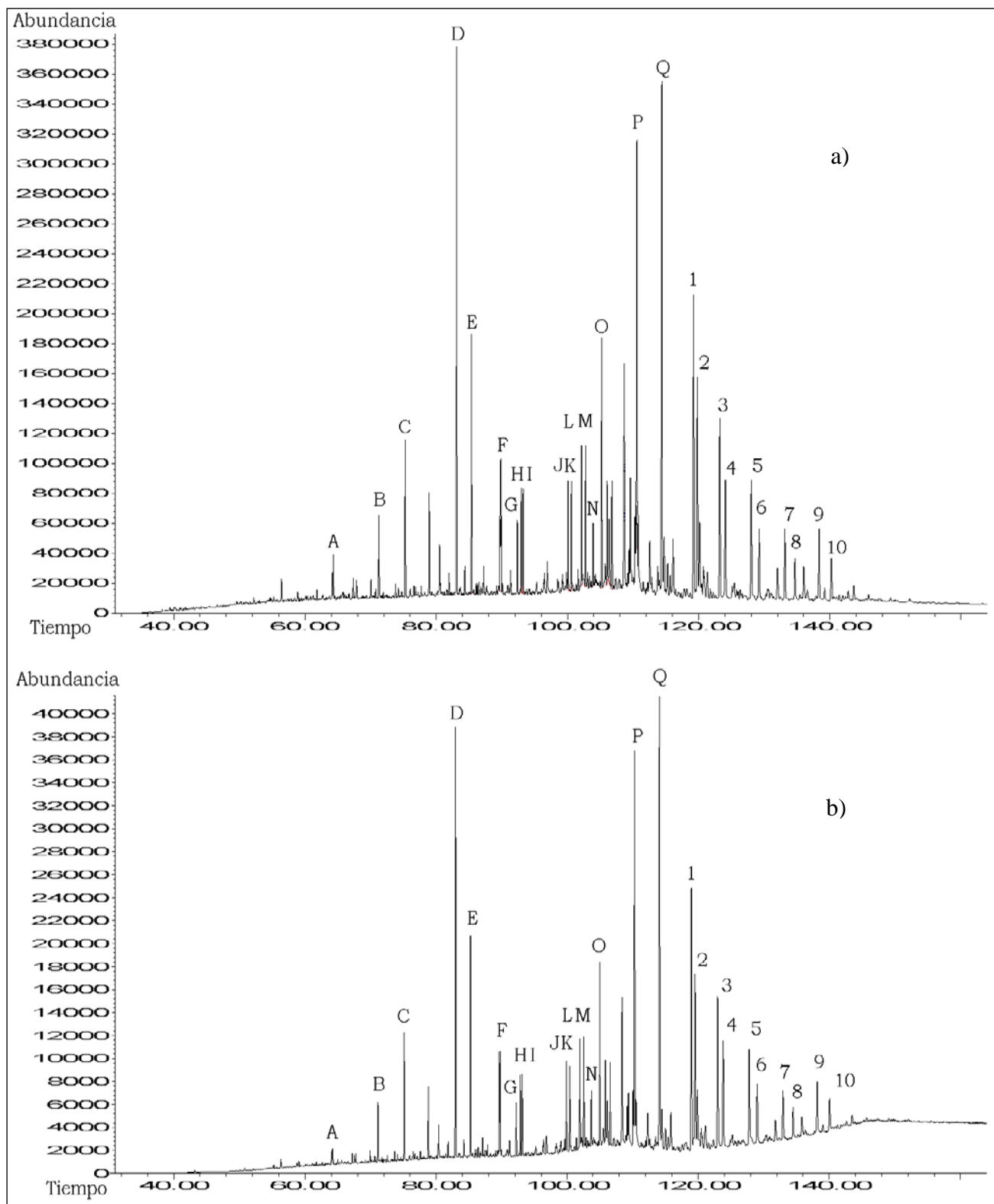
**Figura 21.** Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra HAM-2X: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.



**Figura 22.** Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en maltenos para la muestra HAM-2X: a) m/z: 191, b) m/z: 177.

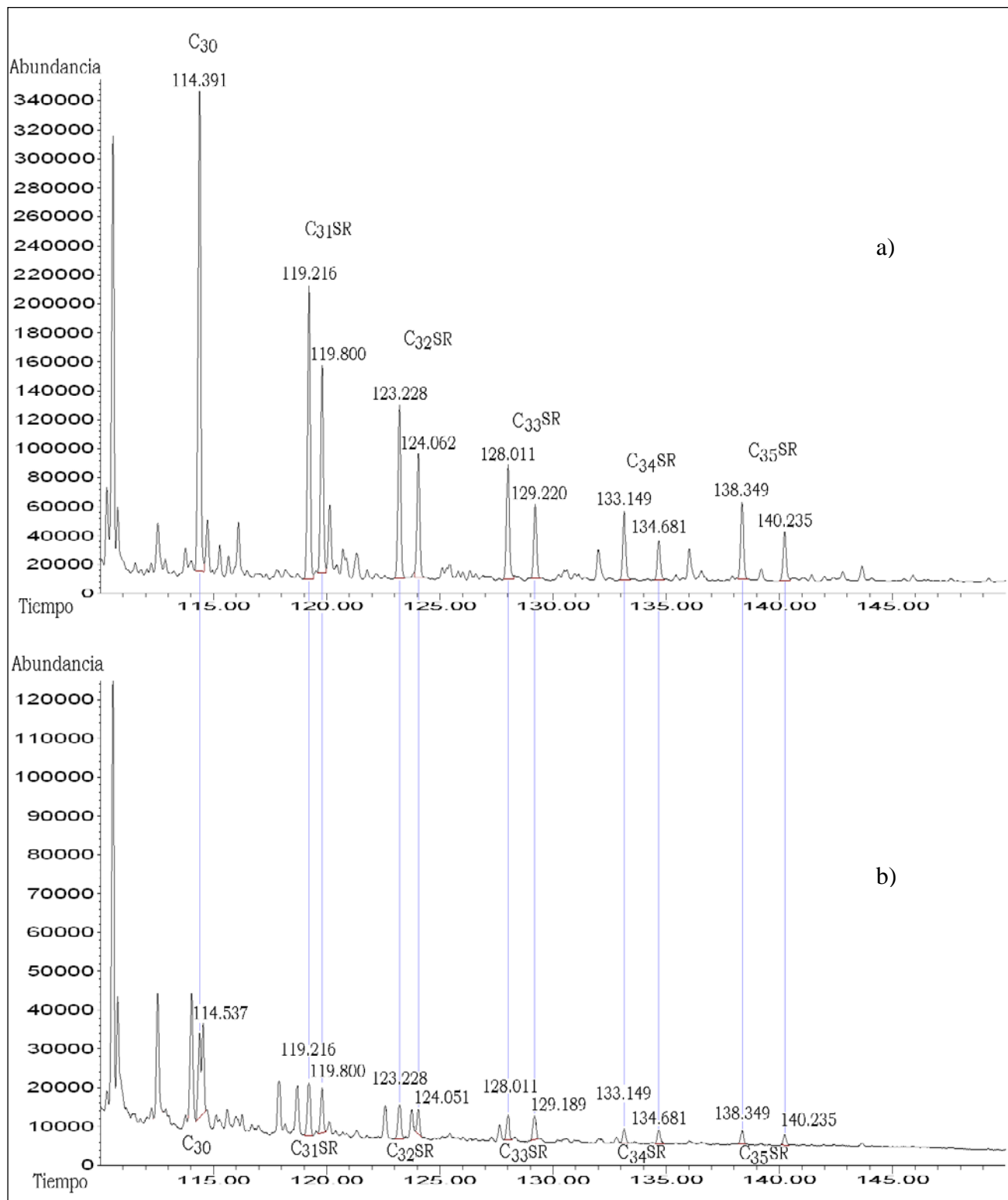


**Figura 23.** Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I para la muestra HAM-2X: a) m/z: 191, b) m/z: 177.

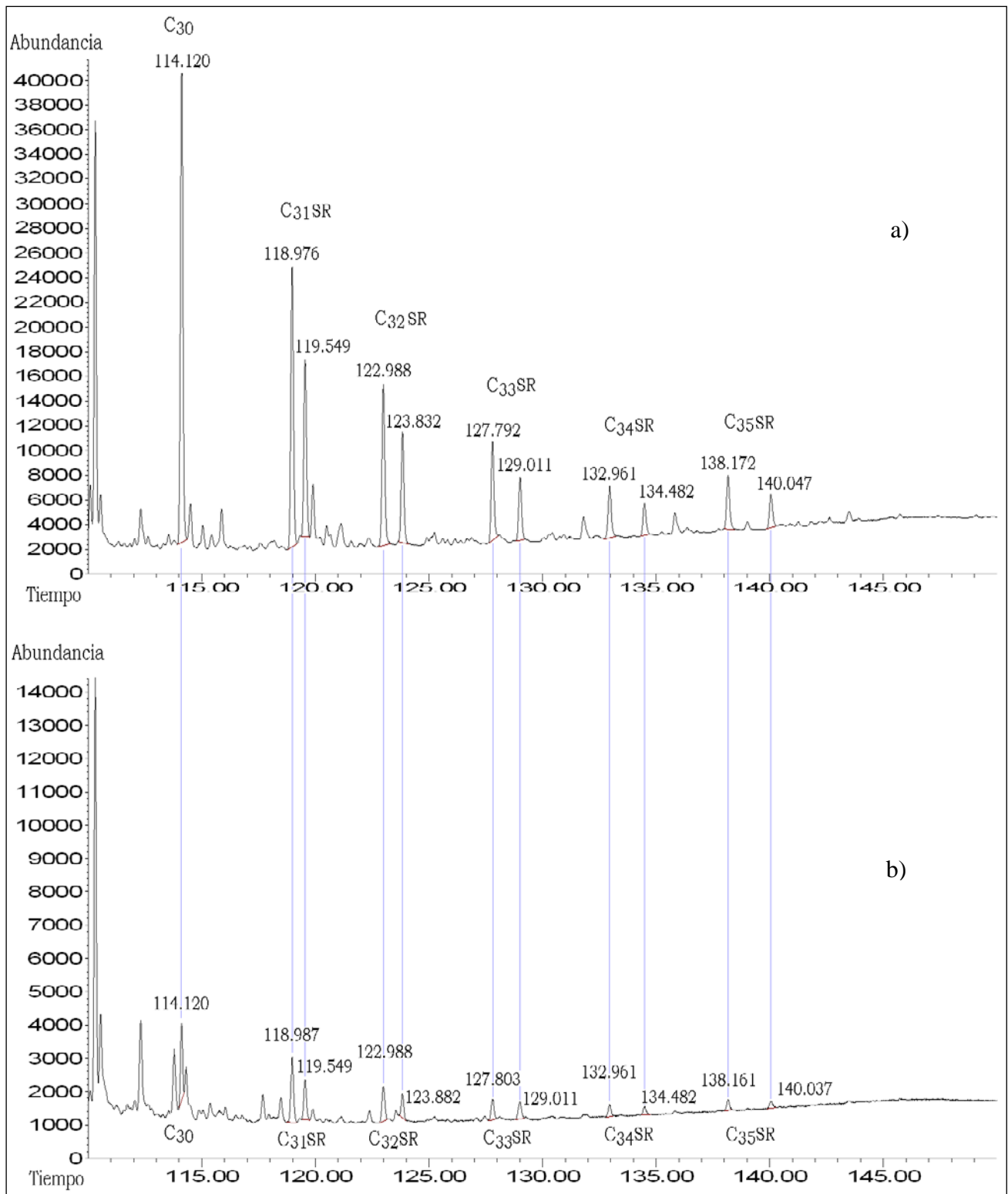


**Figura 24.** Fragmentogramas m/z: 191 para la muestra IZZ-125: a) terpanos de la fracción de maltenos, b) terpanos de la fracción de resinas I.





**Figura 25.** Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en maltenos para la muestra IZZ-125: a) m/z: 191, b) m/z: 177.



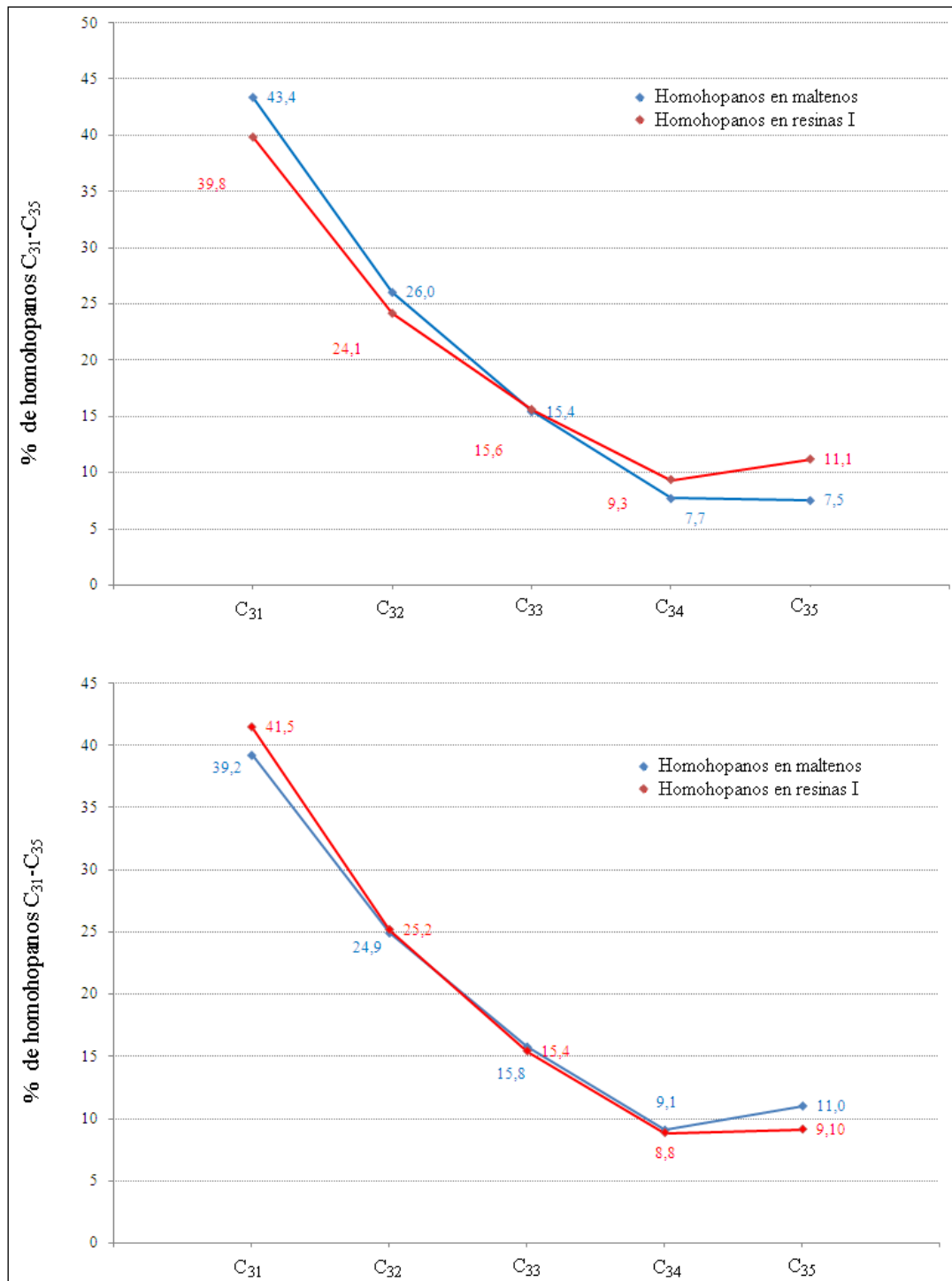
**Figura 26.** Fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I para la muestra IZZ-125: a) m/z: 191, b) m/z: 177.

Por su parte, la muestra IZZ-125, exhibe una distribución de terpanos similar para ambos fragmentogramas (figura 24), exceptuando la relación de altura que se presenta para los picos C<sub>23-3</sub> y C<sub>30</sub> hopano, ya que en el fragmentograma de resinas I, el hopano muestra una mayor proporción de altura con respecto al terpano tricíclico. En este caso, el C<sub>30</sub> hopano que se encuentra en la fracción retenida en los asfaltenos, pudiese haber estado protegido ante el comienzo del ataque bacterial puesto que este terpano pentacíclico es más susceptible a la biodegradación que el terpano tricíclico (Peters et al., 2005). En la tabla 10, se encuentran las relaciones calculadas para los terpanos de las muestras HAM-2X e IZZ-125.

**Tabla 10.** Relaciones de terpanos para las muestras HAM-2X e IZZ-125.

	<b>HAM-2X</b>	<b>IZZ-125</b>
C <sub>24-4</sub> / C <sub>23-3</sub> en maltenos	0,13	0,14
C <sub>24-4</sub> / C <sub>23-3</sub> en resinas I	0,14	0,14
C <sub>35</sub> S+R / C <sub>34</sub> S+R en maltenos	1,0	1,2
C <sub>35</sub> S+R / C <sub>34</sub> S+R en resinas I	1,2	1,0
C <sub>32</sub> S/ S+R en maltenos	0,59	0,58
C <sub>32</sub> S/ S+R en resinas I	0,59	0,60
Ts/ Ts+ Tm en maltenos	0,19	0,20
Ts/ Ts+ Tm en resinas I	0,21	0,21
C <sub>23-3</sub> / C <sub>30</sub> Hopano en maltenos	0,63	0,73
C <sub>23-3</sub> / C <sub>30</sub> Hopano en resinas I	0,68	0,62

Los valores de la relación C<sub>24-4</sub>/C<sub>23-3</sub>, se mantienen similares para ambas fracciones en las muestras HAM-2X e IZZ-125. Por otro lado, la relación C<sub>35</sub> S+R / C<sub>34</sub> S+R empleada para establecer condiciones rédox y litofacies asociadas, muestra valores mayores o iguales a la unidad en ambas fracciones para las muestra IZZ-125 y HAM-2X. Peters et al. (2005) indican que valores mayores a 0,8 son consistentes con condiciones menos óxicas y facies carbonáticas, por lo que la información extraída de ambas fracciones en las dos muestras de crudos biodegradados coincide. Este patrón de los homohopanos en la fracción de maltenos y en la fracción de resinas I para las muestras HAM-2X e IZZ-125 se puede apreciar en la figura 27.



**Figura 27.** Gráfico de porcentaje de homohopanos en la fracción de maltenos y de resinas I: a) HAM-2X, B) IZZ-125.

La relación para determinar madurez  $C_{32} S/S+R$  para las muestras HAM-2X e IZZ-125 presenta valores similares en ambas fracciones aportando la misma información acerca del grado de

madurez de cada muestra, lo que implica que la proporción en la cual se mantienen retenidos los isómeros S y R en la estructura de los asfaltenos es la misma que se presenta en la fracción de maltenos cuando los microorganismos aún no han alterado a los compuestos del tipo terpanos. De igual manera, la relación  $T_s/T_s + T_m$ , también se mantiene constante para ambas fracciones.

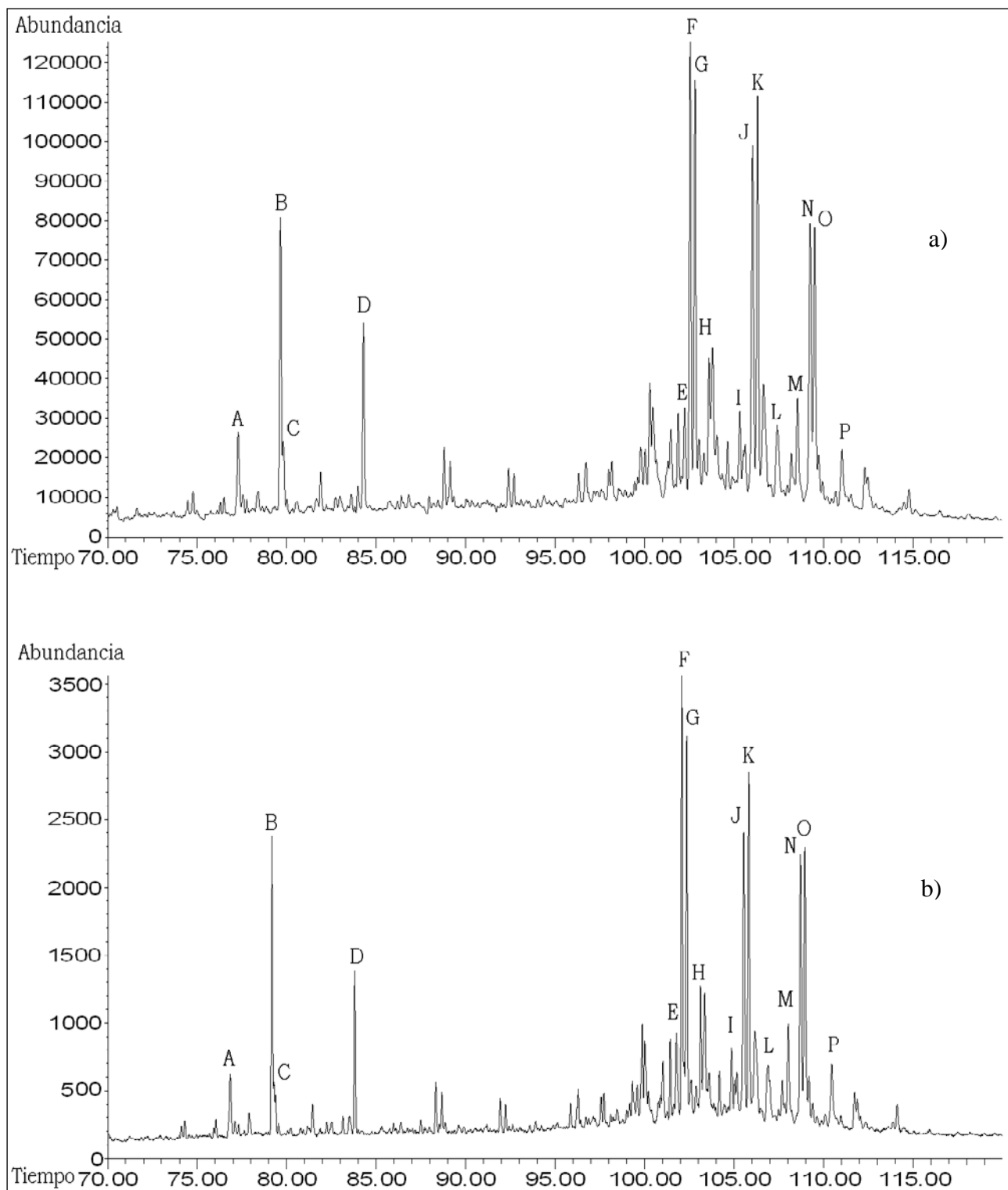
La relación  $C_{23-3}/C_{30}$  Hopano, empleada para monitorear el avance de la biodegradación (Ortiz y Martínez, 2003) varía en la muestra IZZ-125. En la fracción de terpanos de maltenos de esta muestra, existe un mayor valor de la relación, lo cual indica que la proporción del  $C_{30}$  Hopano es menor en comparación a su proporción en la fracción de resinas I; esto podría atribuirse a que el compuesto que se encuentra retenido en la estructura de los asfaltenos, pudiese estar menos propenso al ataque microbial que aquel que se encuentra en la fracción de maltenos.

### 5.5. Esteranos en las muestras de crudos no biodegradados

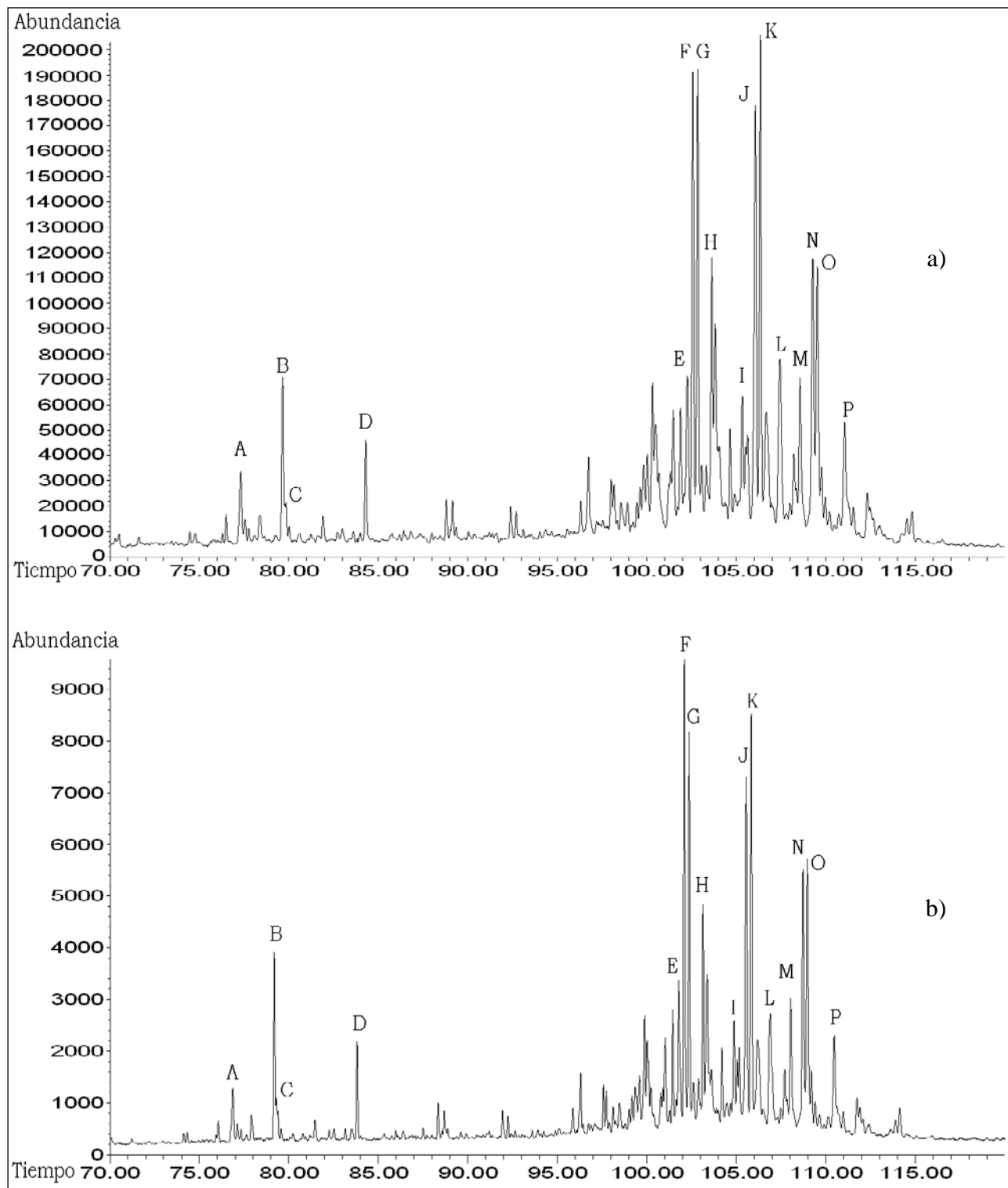
En las figuras 28 a 31, se pueden observar los fragmentogramas de esteranos correspondientes a la fracción de maltenos y de resinas I para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 e IZZ-125. En la tabla 11, se encuentra la simbología empleada para la identificación de los picos de los fragmentogramas de esteranos.

**Tabla 11.** Nomenclatura empleada para la identificación de esteranos.

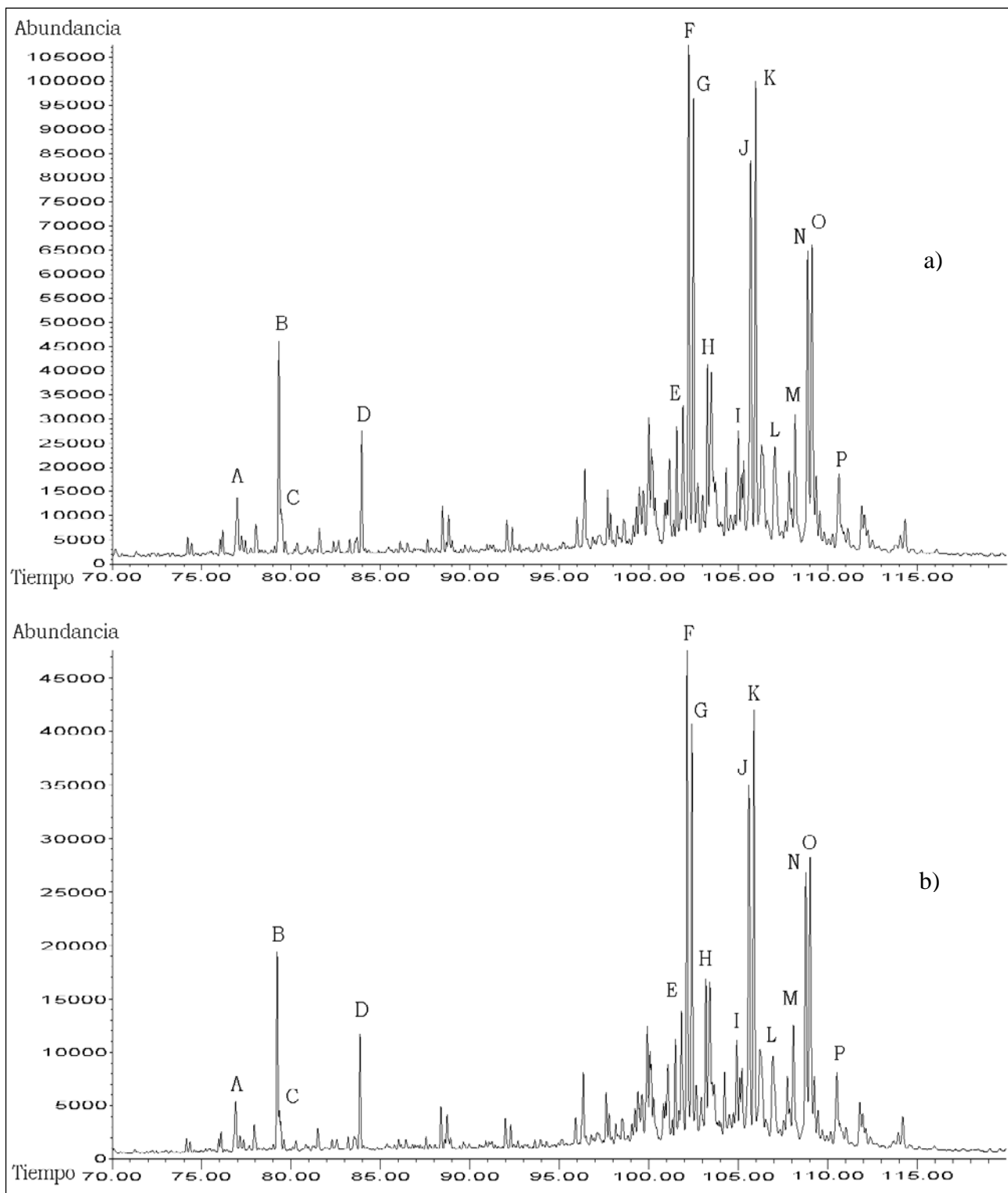
Símbolo	Compuesto
A	$C_{21} \alpha\alpha\alpha$
B	$C_{21} \alpha\beta\beta$
C	$C_{22} \alpha\alpha\alpha$
D	$C_{22} \alpha\beta\beta$
E	$C_{27} \alpha\alpha\alpha$ 20S
F	$C_{27} \alpha\beta\beta$ 20R
G	$C_{27} \alpha\beta\beta$ 20S
H	$C_{27} \alpha\alpha\alpha$ 20R
I	$C_{28} \alpha\alpha\alpha$ 20S
J	$C_{28} \alpha\beta\beta$ 20R
K	$C_{28} \alpha\beta\beta$ 20S
L	$C_{28} \alpha\alpha\alpha$ 20R
M	$C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S
N	$C_{29} \alpha\beta\beta$ 20R
O	$C_{29} \alpha\beta\beta$ 20S
P	$C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20R



**Figura 28.** Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra ALT-17X: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.

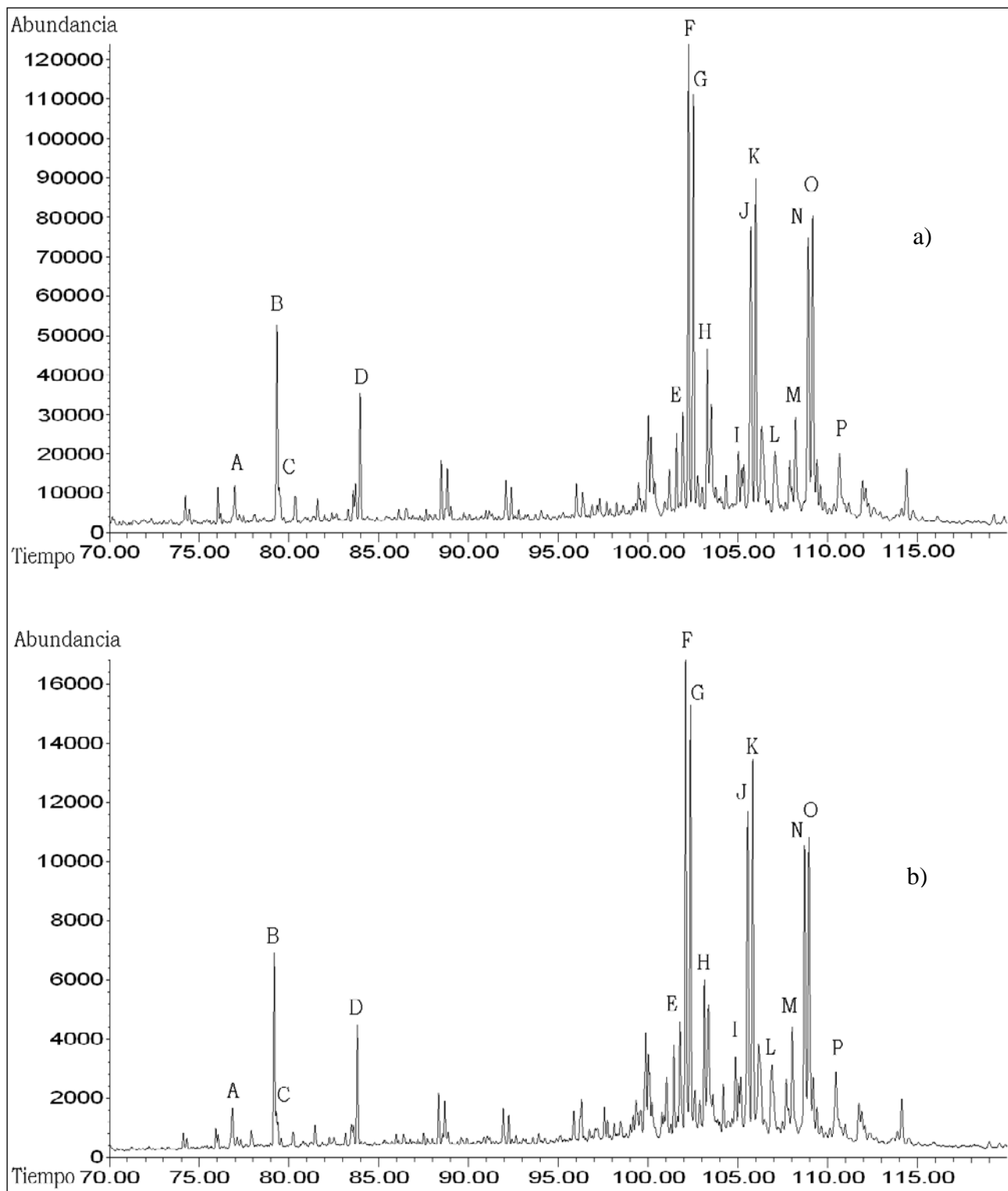


**Figura 29.** Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra GF-22: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.



**Figura 30.** Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra SSW-2: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.





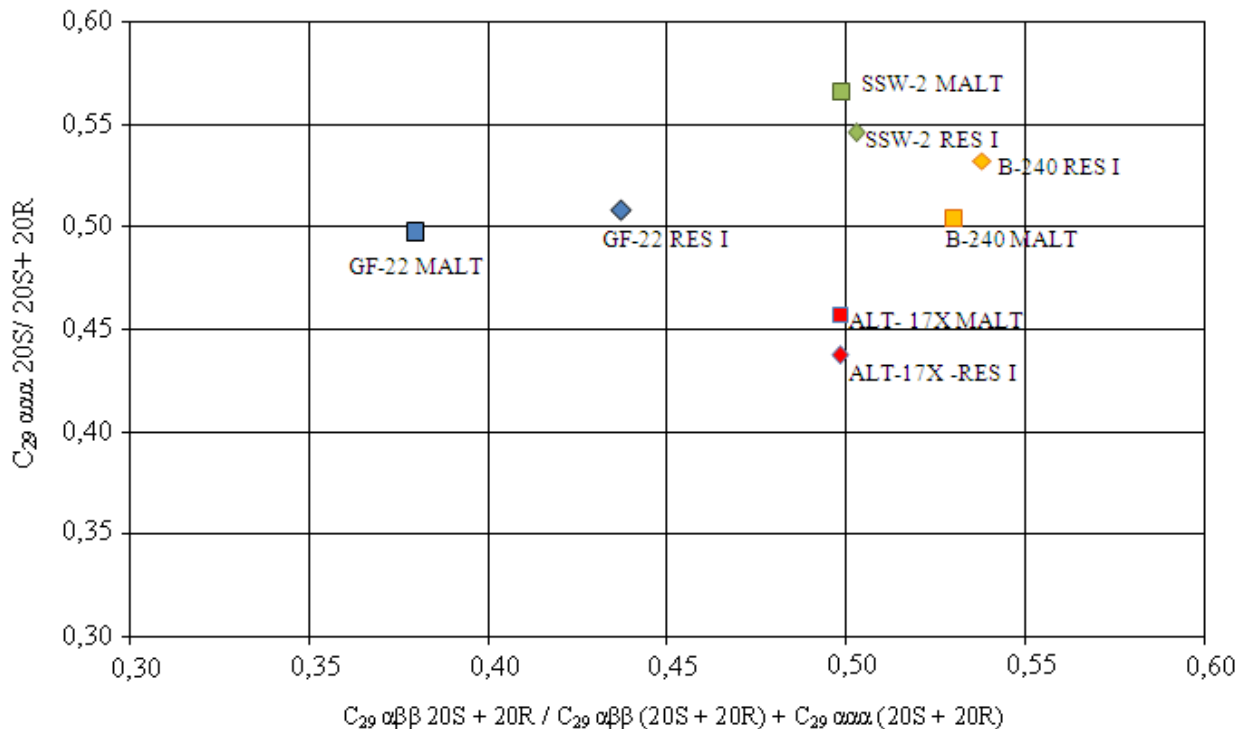
**Figura 31.** Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra B-240: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.

De manera visual, se puede apreciar en los fragmentogramas de las muestras ALT-17X y GF-22 (figuras 27 y 28), leves diferencias en cuanto a la intensidad de los picos  $C_{29} \alpha\beta\beta$  20R y  $C_{29} \alpha\beta\beta$  20S para ALT-17X y GF-22, y para los picos  $C_{27} \alpha\beta\beta$  20R y  $C_{27} \alpha\beta\beta$  20S para la muestra GF-22. Por su parte, los fragmentogramas de las muestras SSW-2 y B-240, no muestran diferencias en cuanto a la distribución de esteranos en ambas fracciones, manteniéndose las proporciones entre picos y los tiempos de retención. Para establecer si este efecto tiene incidencia en la información aportada por ambas fracciones, se han calculado las relaciones comúnmente empleadas para los esteranos, las cuales se presentan en la tabla 12.

**Tabla 12.** Relaciones de esteranos para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240

	<b>ALT-17X</b>	<b>GF-22</b>	<b>SSW-2</b>	<b>B-240</b>
$C_{29}$ 20S en maltenos	0,46	0,50	0,57	0,50
$C_{29}$ 20S en resinas I	0,44	0,51	0,55	0,53
$C_{29} \alpha\beta\beta$ en maltenos	0,50	0,38	0,50	0,53
$C_{29} \alpha\beta\beta$ en resinas I	0,50	0,44	0,50	0,54

Las relaciones de la tabla 12 son comúnmente empleadas para determinar y comparar el grado de madurez de muestras de crudo; como se puede observar, los valores de una misma relación generados por ambas fracciones, son bastante similares y mantienen la proporción de los isómeros del  $C_{29}$ . En la figura 32 se pueden visualizar de manera más explícita los valores de madurez de ambas fracciones para la misma muestras, a través del gráfico de madurez térmica del esteroano  $C_{29}$ .

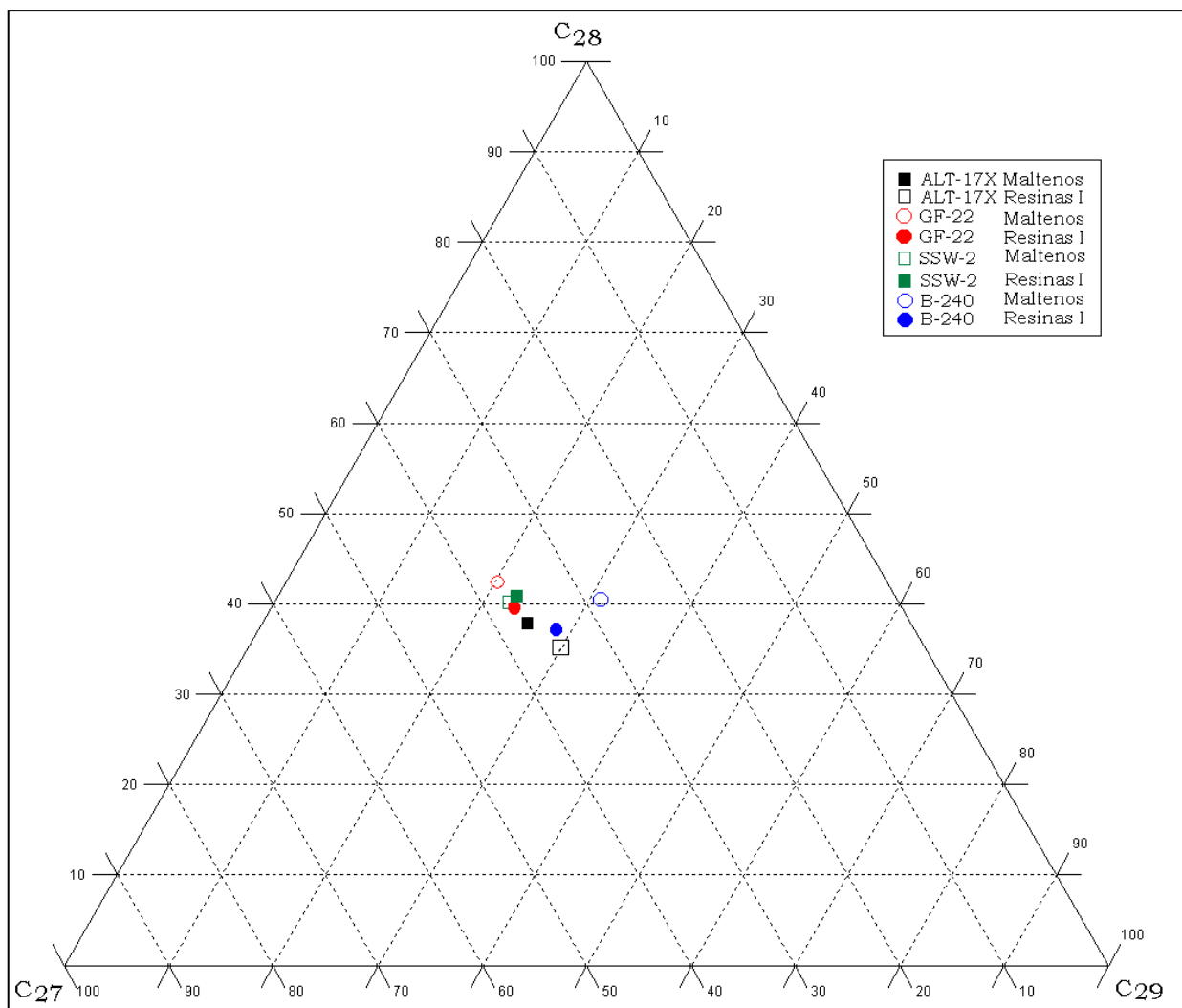


**Figura 32.** Gráfico de correlación de las relaciones de madurez térmica del esterano  $C_{29}$  para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.

La ubicación de los puntos en el gráfico de la figura 31 para la fracción de maltenos y de resinas I, es bastante cercana para las muestras ALT-17X, SSW-2 y B-240 lo que permite el aporte de información similar con ambas fracciones. En el caso de GF-22, se aprecia una diferencia en la relación de los isómeros del  $C_{29}$   $\alpha\beta\beta$  y  $\alpha\alpha\alpha$ , siendo menor la relación para los esteranos de la fracción de maltenos. Sin embargo, la información extraída acerca de la madurez de las muestras empleando tanto la fracción de maltenos como la fracción de resinas I, coincide con el estudio de caracterización elaborado por López et al. (1998) quienes indican una mayor madurez térmica para los crudos de Silvestre en comparación con los crudos de Guafita.

Otra aplicación común de los esteranos es la elaboración de diagramas ternarios que permiten diferenciar ambientes de sedimentación o facies orgánicas (Peters et al., 2005). Para determinar si existe una relación similar entre los esteranos regulares  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  de ambas fracciones estudiadas para la misma muestra de crudo, se empleó un diagrama ternario que permitió ubicar a las muestras en función de la proporción de los esteranos regulares. En la figura 33, se encuentran

los puntos correspondientes a los esteranos de la fracción de maltenos y de resinas I para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.



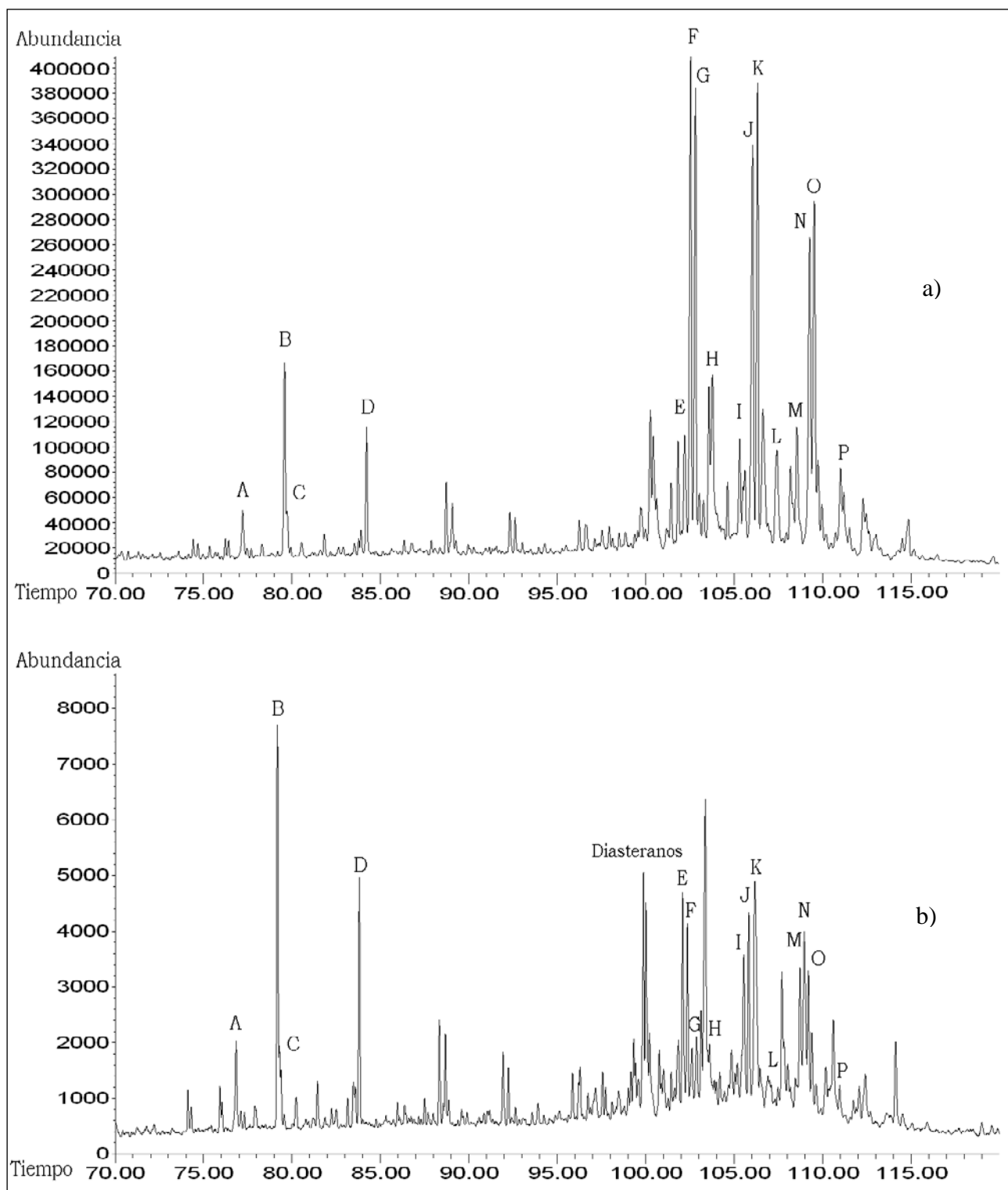
**Figura 33.** Diagrama ternario de la abundancia relativa de los esteranos regulares  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  de la fracción de maltenos y de resinas I para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240.

A partir de la figura 33 se observa que para la misma muestra de crudo, la ubicación de los puntos que genera la distribución de esteranos regulares es similar, es decir que según lo observado, la información aportada por los esteranos de la fracción de resinas I coincide con la información que pudiesen aportar los esteranos de la fracción de maltenos, lo cual indica que para crudos en los cuales los esteranos no han sido alterados por los microorganismos, la proporción en la cual se retienen en los asfaltenos es la misma en la cual se presentan en la fracción de maltenos.

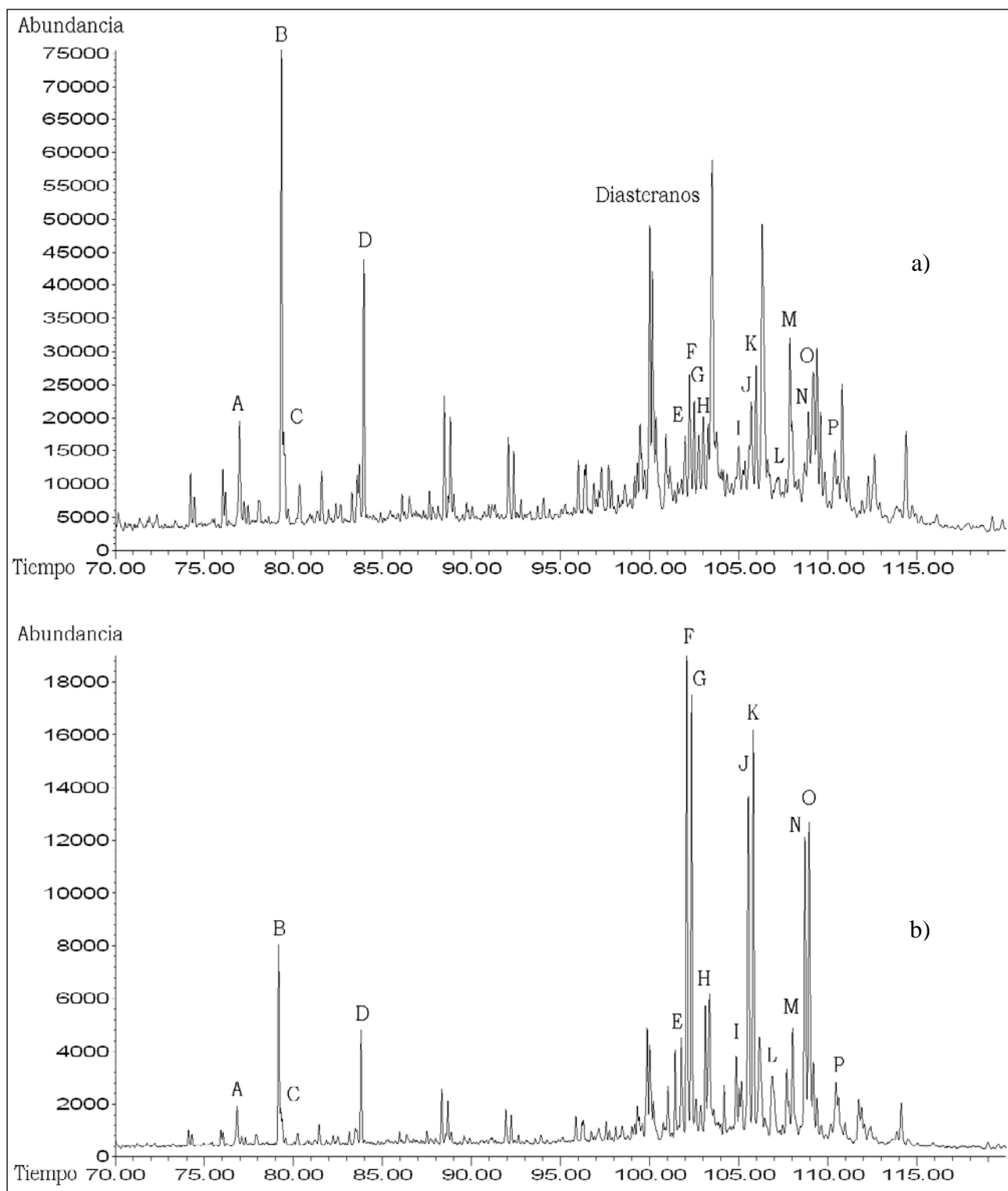
## 5.6. Esteranos en las muestras de crudos biodegradados

En las figuras 34 y 35, se encuentran los fragmentogramas de esteranos de la fracción de maltenos y de resinas I para las muestras HAM-2X e IZZ-125. Como se ha observado para el resto de los fragmentogramas y cromatogramas de hidrocarburos saturados de la fracción de resinas I, la abundancia relativa de estos compuestos es menor que la abundancia que presentan los hidrocarburos saturados de la fracción de maltenos.

La característica más importante en cuanto a la distribución de los esteranos en las muestras HAM-2X e IZZ-125, es el incremento de la abundancia relativa de los compuestos pregnano, homopregnano y diasteranos en la fracción de resinas I para la muestra HAM-2X y en la fracción de maltenos en la muestra IZZ-125. En función de lo que se ha observado en los cromatogramas de n-alcanos e isoprenoides para las muestras de crudos biodegradados, se podría decir que aquellos compuestos que se encuentran retenidos en la estructura de los asfaltenos pudiesen estar siendo protegidos ante el ataque microbial, por lo cual, se esperaría un patrón de esteranos como el observado para la muestra IZZ-125. Adicionalmente se observó en los fragmentogramas 177 de las dos muestras (figuras 22, 23, 25 y 26) que los 25-norhopanos están ausentes, indicando que los hopanos pentacíclicos están mostrando mayor bioresistencia que los esteranos, por lo que una vez consumidos los n-alcanos e isoprenoides, se esperaría que al avanzar la biodegradación, los siguientes compuestos degradados fuesen los esteranos. Aún así, al tratarse sólo de dos muestras no es posible discernir cual de los patrones obtenidos para HAM-2X e IZZ-125 corresponde al comportamiento o a la tendencia general de los esteranos en la fracción de resinas I. Otra posibilidad pudiese estar ligada a la idea de que aquellos compuestos retenidos mediante interacciones más débiles en la periferia de los asfaltenos pudiesen participar en procesos de intercambio con la fase total del crudo (Liao et al., 2006), sin embargo esta situación no se observó en el resto de los cromatogramas y fragmentogramas de la fracción de resinas I tanto de muestras de crudos no biodegradados como aquellas muestras de crudos con biodegradación, por lo que en este caso no se podría establecer una explicación definitiva.



**Figura 34.** Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra HAM-2X: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.



**Figura 35.** Fragmentogramas m/z: 218 para la muestra IZZ-125: a) esteranos de la fracción de maltenos, b) esteranos de la fracción de resinas I.

Las relaciones de madurez empleando los esteranos de las muestras HAM-2X e IZZ-125 se encuentran en la tabla 3.

**Tabla 13.** Relaciones de esteranos para las muestras HAM-2X e IZZ-125

	<b>HAM-2X</b>	<b>IZZ-125</b>
C <sub>29</sub> 20S en maltenos	0,53	-
C <sub>29</sub> 20S en resinas I	-	0,58
C <sub>29</sub> αββ en maltenos	0,50	-
C <sub>29</sub> αββ en resinas I	-	0,59

Como se puede observar para la tabla 13, no se han calculado los valores de madurez en las fracciones que muestran biodegradación, tal es el caso de la fracción de resinas I para la muestra HAM-2X y la de maltenos para IZZ-125. La información obtenida en este caso, no puede ser comparada entre la fracción de esteranos de maltenos y la de esteranos de resinas I puesto que no se obtuvo un comportamiento o tendencia evidente para los esteranos de la fracción de resinas I.



## 6. CONCLUSIONES

- Con la metodología empleada en este trabajo de investigación para la obtención de hidrocarburos saturados de la fracción de resinas I, fue posible extraer compuestos del tipo n-alcenos, isoprenoides, terpanos y esteranos, siendo factible la identificación e integración de las señales y la elaboración de cálculos y relaciones al ser analizados mediante CG-FID y CG-EM.
- Los cromatogramas y fragmentogramas de la fracción de hidrocarburos saturados en resinas I, muestran como característica general tanto para crudos no biodegradados como para crudos con biodegradación, una respuesta o abundancia relativa considerablemente menor a la generada por los hidrocarburos saturados de la fracción de maltenos, como reflejo de la menor concentración de estos compuestos en la fracción de resinas I.
- Para los crudos sin biodegradación ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240, se observó que los n-alcenos retenidos en la estructura de los asfaltenos (fracción de resinas I) poseen una distribución en el rango de n-C<sub>14</sub> a n-C<sub>34</sub> con un predominio de los n-alcenos de mayor masa molecular, en comparación a los n-alcenos de la fracción de maltenos donde el patrón de distribución varía según la muestra. En la muestra SSW-2 no se cumple la tendencia del predominio de n-alcenos de mayor masa molecular en la fracción de resinas I, si no que se presenta un patrón con predominio de los n-alcenos menores a n-C<sub>25</sub>.
- La información de madurez aportada por las relaciones CPI y OEP para las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 es similar para ambas fracciones.
- En la fracción de resinas I se observa una retención preferencial de fitano sobre pristano en comparación a la proporción en la cual esos isoprenoides se presentan en la fracción de maltenos.
- En los cromatogramas de los crudos biodegradados HAM-2X e IZZ-125 para la fracción de resinas I, se observa una distribución de n-alcenos del tipo unimodal desde n-C<sub>16</sub> hasta n-C<sub>34</sub> con una tendencia hacia los n-alcenos > a n-C<sub>25</sub>, en comparación a los cromatogramas de maltenos donde no se observan n-alcenos y existe un levantamiento de la línea base como consecuencia de la biodegradación.
- La distribución y la relación de las señales de los fragmentogramas de terpanos se conserva tanto para la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos como para la de resinas I en los crudos biodegradados y no biodegradados.

➤ Para las muestras GF-22 y SSW-2 en las cuales se observa la presencia de oleanano, se obtuvieron valores iguales para el índice de Oleanano en las dos fracciones estudiadas.

➤ La relación de los homohopanos en las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 muestra valores consistentes en ambas fracciones con los estudios de caracterización realizados previamente, por lo que se podría decir que el proceso de retención de los terpanos pentacíclicos ocurre en la misma proporción en la cual se encuentran estos compuestos en la fracción de saturados en los maltenos.

➤ No se observa una retención preferencial del C<sub>27</sub> Trisnorneohopano o del C<sub>27</sub> Trisnorhopano en las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 (crudos sin biodegradación) ni en las muestras HAM-2X e IZZ-125 (crudos biodegradados), puesto que los valores de la relación existente entre ellos se mantienen similares en ambas fracciones, al igual que no se evidencia una retención predominante de alguno de los isómeros S o R del homohopano C<sub>32</sub>.

➤ La distribución de los homohopanos en las muestras de crudos biodegradados HAM-2X e IZZ-125 aporta la misma información de condiciones rédox menos óxicas y litofacies carbonáticas para ambas fracciones estudiadas.

➤ En la muestra IZZ-125, se observa una disminución del C<sub>30</sub> Hopano en la fracción de hidrocarburos saturados de maltenos, lo que no se evidencia en la fracción de resinas I, lo cual podría atribuirse a que este biomarcador al ser retenido en la estructura de los asfaltenos, puede estar menos propenso al ataque microbial que aquel que se encuentra en la fracción de maltenos.

➤ En las muestras ALT-17X, GF-22, SSW-2 y B-240 se mantiene la proporción de los isómeros  $\alpha\beta\beta$  y  $\alpha\alpha\alpha$  y de los isómeros S y R del esterano C<sub>29</sub> en ambas fracciones, ya que las relaciones de madurez calculadas (C<sub>29</sub> 20S y C<sub>29</sub>  $\alpha\beta\beta$ ) mantienen valores bastante cercanos. De igual manera, se conserva la relación de los esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub> tanto en los esteranos de la fracción de maltenos, como en aquellos retenidos en la estructura de los asfaltenos.

➤ Para los crudos biodegradados HAM-2X e IZZ-125 no se pudo establecer un comportamiento o tendencia general de los esteranos en la fracción de resinas I, ya que la distribución presentada por esta fracción para la muestra HAM-2X exhibe una alteración de los esteranos por parte de los microorganismos, lo cual no se observa para la misma fracción (resinas I) en la muestra IZZ-125. Los esteranos de la fracción de maltenos del crudo IZZ-125 se encuentran biodegradados, mientras que los esteranos de maltenos del crudo HAM-2X no

exhiben esta alteración.

➤ A través de esta investigación se demostró la existencia de hidrocarburos saturados en la fracción de resinas I y de igual manera, la posibilidad de generar información a partir del uso de estos compuestos; sin embargo para establecer si es totalmente factible emplearlos para definir características de crudos biodegradados, es necesaria la elaboración de más estudios de caracterización.

## 7. RECOMENDACIONES

➤ Para establecer el posible uso de los biomarcadores que se encuentran en la fracción de resinas I, es necesario realizar estudios de caracterización que contemplen un mayor número de muestras tanto de crudos biodegradados como de crudos sin biodegradación, ya que esto permitiría discernir entre resultados que exhiban variaciones muy marcadas en cuanto a la distribución y relaciones calculadas con los hidrocarburos saturados de ambas fracciones.

➤ Investigaciones posteriores pudiesen incluir el estudio de la fracción de hidrocarburos aromáticos en crudos tanto biodegradados como no biodegradados para determinar el comportamiento o tendencias de estos compuestos en la fracción de resinas I.

➤ Aquellas muestras empleadas en esta investigación que presentaron diferencias puntuales en cuanto a algunas relaciones calculadas para n-alcános, isoprenoides, terpanos y esteranos, pudiesen ser consideradas en estudios posteriores para comparar las tendencias presentadas y establecer posibles explicaciones de este comportamiento.

➤ Con el fin de comparar los biomarcadores que se encuentran en la fracción de maltenos, en la fracción de resinas I y aquellos que se encuentran ocluidos y que son obtenidos a partir de la oxidación de la estructura de los asfaltenos (Liao y Geng, 2002; Liao et al., 2006; Silva et al., 2008), se recomienda realizar estudios de caracterización empleando algunas muestras consideradas en esta investigación, a las cuales se les aplicaría el tratamiento oxidante propuesto por los autores mencionados.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberdi, M., 1987. Caracterización de crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela mediante el análisis de S, V, Ni, Fe y Ca. Trabajo de Maestría. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Facultad de Ingeniería.
- Badre, S., Goncalves, C.C., Norinaga, K., Gustavson, G., Mullins, O.C., 2006. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel* 85, 1-11.
- Castellan, G. W., 1998. Fisicoquímica. Addison Wesley Longman de México S. A. de C. V., México.
- Carnahan, N. F., 1999. Properties of resins extracted from Boscán crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscán and Hamaca crude oils. *Energy and Fuels* 13, 309-314.
- González, J. C., Iturralde, A. J. M., Picard, C. X., 1980. Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas, Tomo 1. Ediciones Foninves, Caracas.
- Gluyas, J. G., Swarbrick, R., 2004. *Petroleum Geoscience*. Blackwell Publishing, USA.
- Groenzin, H., Mullins, O. C., 1999. Asphaltene molecular size and structure. *The Journal of Physical Chemistry A*. 103, 11237-11245.
- Hunt, J. M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company, USA.
- Jenisch-Anton, A., Adam, P., Michaelis, W., Connan, J., Herrmann, D., Rohmer, M., Albrecht, P., 2000. Molecular evidence for biodegradation of geomacromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3525-3537.
- Jones, B., Manning, D. A. C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology* 111, 111-119.
- Killops, S. D., Killops V.J., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Kim, S., Stanford, L. A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Walters, C. C., Qian, K., Wenger, L. M., Mankiewicz, P., 2005. Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 36, 1117-1134.
- Kisser, G. D., 1992. Cuencas sedimentarias de Venezuela. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* 45, 7-27.
- Labrador, H., López, L., Galarraga, F., 1995. Estudio geoquímico de crudos del campo Guafita, estado Apure, Venezuela. *Interciencia* 20, 30-36.
- Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M., Telnaes, N., 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface - part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* 34, 601-613.
- León, O., Contreras, E., Rogel, E., Dambakli, G., Acevedo, S., Carbognani, L., Espidel, J., 2002. Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity. *Langmuir* 18, 5106-5112.
- Liao, Z., Geng A., 2002. Characterization of nC<sub>7</sub> - soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 33, 1477-1486.
- Liao, Z., Zhou, H., Graciaa, A., Chrostowska, A., Creux, P., Geng, A., 2005. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltenes: some implication for asphaltene structural features. *Energy and Fuels* 19, 180-186.

- Liao, Z., Geng A., Graciaa, A., Creux P., Chrostowska, A., Zhang, Y., 2006. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. *Organic Geochemistry* 37, 291-303.
- Liao, Y., Geng, A., Huang, H., 2009. The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Organic Geochemistry* 40, 312-320.
- López, L., Pasquali, Z. J., 1988. Estudio de la biodegradación de crudos del área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Acta Científica Venezolana* 39, 41 – 50.
- López, L., Lo Mónaco, S., Richardson, M., 1998. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* 29, 613-629.
- López, L., Lo Mónaco, S., 2004. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. *Fuel* 83, 365–374.
- López, L., Infante, C., 2010. Evaluación del proceso de biorremediación en un crudo de 30° API. *Jornadas de Investigación y Extensión. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.*
- Murzakov, R., Sabanenkov, S., Syunyaev, Z., 1980. Influence of Petroleum Resins on Colloidal Stability of Asphaltene-Containing Disperse Systems. *Chemistry and Technology of Fuel and Oils* 16, 674-677.
- Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G., 2007. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleumomics*. Springer, New York.
- Murgich, J., Rodríguez, M. J., Aray Y., 1996. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy and Fuels* 10, 68-76.
- Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J. L., Navarro, U., 2004. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. *Evaluación de su interacción molecular. Ciencia, Tecnología y Futuro* 2, 53-67.
- Ortiz, J.E., Martínez, M. J., 2003. Biomarcadores y su utilidad en la evaluación de la biodegradación del petróleo. *Industria y Minería* 351, 41-45.
- Parnaud, F., Gou, I., Pascual, J. C., Truskowski, I., Gallango, O., Passalacqua, H., Roure, F., 1995. Petroleum Geology of the Central Part of the Eastern Venezuelan Basin en A. J. Tankard, A. J., Suárez, S. R., Welsink, H. J. *Petroleum Basins of South America: The American Association of Petroleum Geologists. Memoir* 62, 762 p.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey.
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M., 2005. *The Biomarker Guide, segunda ed. Volumen 1 y 2*. Cambridge University Press, USA.
- Rahmani, N. H. G., Dabros, T., Masliyah, J. H., 2005. Settling properties of asphaltene aggregates. *Energy and Fuels* 19, 1099-1108.
- Ranaudo, M. A. 2006. Estudio de agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
- Silva, T. F., Azevedo, D. A., Rangel, M. D., Fontes, R. A., Aquino, N. F. R., 2008. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry* 39, 1249-1257.
- Speight, J. G., 2007. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, cuarta edición. Taylor and

- Francis Group, LLC, Florida, USA.
- Talukdar, S., Gallango, O., Chin-A-Lien M., 1986. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study. *Advances in Organic Geochemistry* 10, 261-279.
- Talukdar, S., Gallango, O., Ruggiero, A., 1988. Generation and migration of oil in the Maturín sub-basin, Eastern Venezuelan basin. *Organic Geochemistry* 13, 537-541.
- Teijón, R. J. M., Garrido, P. A., Blanco, G. D., Villaverde, G. C., Mendoza, O. C., Ramírez R. J., 2006. *Fundamentos de Bioquímica Metabólica*, segunda edición. Tébar, S. L., Madrid, España.
- Thompson, K. F. M., 1987. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. *Organic Geochemistry* 11, 573-590.
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, segunda edición. Springer-Verlag, New York.
- Tocco, R., Parnaud, F., Gallango, O., Alberdi, M., Passalacqua, H., 1997. Geochemical modelling of the principal source rocks of the Barinas and Maracaibo basin, Western Venezuela. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* 22, 17-28.
- Truskowski, I., 2006. Calibración bioestratigráfica y correlación con datos geoquímicos de la Formación Querecual, en su localidad tipo. Trabajo de grado de especialización. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
- Valbuena, V., 2009. Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
- Wade, L. G., 2004. *Química Orgánica* 5ª Edición. Prentice Hall. Madrid, España.
- WEC, 1997. *Evaluación de pozos*. Schlumberger. Caracas, Venezuela.
- Widdel, F., Rabus, R., 2001. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology* 12, 259-276.
- Zhang, D., Huang, D., Li, J., 1988. Biodegraded sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded degrees in Junggar Basin, China. *Organic Geochemistry* 13, 295-302.

## 9. APÉNDICES

**Apéndice 1.** Relaciones de biomarcadores (n-alcános) empleadas como indicadores de fuente de materia orgánica y condiciones rédox.

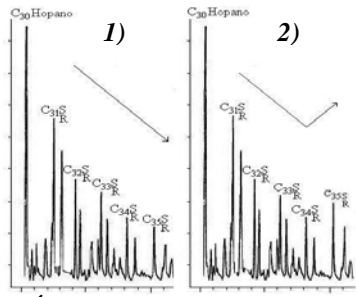
<b>Biomarcador</b>	<b>Índices y Relaciones</b>	<b>Utilidad</b>	<b>Limitaciones</b>
n-ALCANOS	Distribución de n-alcános  < nC <sub>25</sub> > nC <sub>25</sub> Bimodal	Indicador de fuente de M.O. Marina. Terrestre. Mezcla.	1. El aumento de la madurez varía la proporción de n-alcános: Afecta tanto la predominancia par e impar como la distribución asociada a la fuente de origen (Tipo de M.O.) 2. La M.O. terrestre puede poseer una asignación en peso desproporcionada en comparación a la M.O. marina o lacustre, lo que afecta las relaciones. 3. La biodegradación preferencial de n-alcános puede modificar las relaciones. 4. Los n-alcános de menor masa molecular migran más fácilmente que los de mayor masa molecular. 5. Una vez que las relaciones alcanzan el valor de 1, no se puede discernir en qué etapa de madurez se encuentra el crudo. 6. El índice TAR es empleado generalmente para sedimentos recientes.
	Predominancia par o impar  <b>CPI<sub>1</sub></b> $\frac{1}{2} \left[ \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{33}+C_{34}} \right]$ <b>CPI<sub>2</sub></b> $\frac{2C_{29}}{C_{28}+C_{30}}$ <b>CPI<sub>3</sub></b> $\frac{2(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})}{C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}}$ <b>OEP<sub>1</sub></b> $\frac{C_{21}+6C_{23}+C_{25}}{4C_{22}+4C_{24}}$ <b>OEP<sub>2</sub></b> $\frac{C_{25}+6C_{27}+C_{29}}{4C_{26}+4C_{28}}$	CPI: Índice de Carbono Preferencial (Carbon preference Index).  OEP: Preferencia par a impar (Odd to Even Preference).  >1 Predominancia impar; ambiente subóxico-disóxico.  <1 Predominancia par: ambiente anóxico.  =1 Pérdida de predominancia par o impar debido al aumento de madurez.	
	TAR  $\frac{C_{27}+C_{29}+C_{31}}{C_{15}+C_{17}+C_{19}}$	TAR: Relación terrígena – acuática (Terrigenous/Aquatic Ratio). > TAR, mayor aporte de M.O. terrestre en relación a la fuente marina o lacustre.	



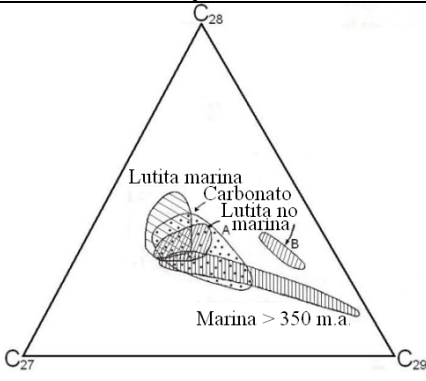
**Apéndice 2.** Relaciones de biomarcadores (isoprenoides) empleadas como indicadores de condiciones rédox, madurez y migración.

<b>Biomarcador</b>	<b>Índices y Relaciones</b>	<b>Utilidad</b>	<b>Limitaciones</b>
ISOPRENOIDES	$\frac{\text{Pristano}}{\text{Fitano}}$	<p>Condiciones rédox &gt;1, condiciones rédox subóxicas-disóxicas. Podría asociarse a roca fuente tipo siliciclástica (Sustentado por V/V+Ni alrededor de 0,50 y bajo % de S).</p> <p>&lt;1, condiciones rédox anóxicas. Relacionado con roca fuente tipo carbonática (Sustentado por V/V+Ni alrededor de 0,86 y alto % de S).</p> <p>=3, M.O. terrestre en condiciones óxicas; M.O. re TRABAJADA.</p>	<p>1. Si los n-alcenos ya han sido biodegradados, no pueden emplearse las relaciones Pristano/nC<sub>17</sub> y Fitano/nC<sub>18</sub>.</p> <p>2. Pueden existir otras fuentes de isoprenoides como algunos organismos tipo zooplancton y también los tocoferoles.</p> <p>3. La velocidad de desorción del fitano es mayor que la del pristano.</p> <p>4. Existe la posibilidad de que algún otro compuesto aparezca a un mismo tiempo de retención, lo que generaría una mayor concentración de isoprenoides.</p>
	$\frac{\text{Pristano}}{n\text{C}_{17}}$ $\frac{\text{Fitano}}{n\text{C}_{18}}$	<p>Indicadores de madurez Valores bajos indican mayor madurez. Deben ser comparados con otras muestras.</p> <p>Indicadores de migración El parámetro que se evalúa es la estructura, no la masa molecular.</p>	

**Apéndice 3.** Relaciones de biomarcadores (terpanos) empleadas como indicadores de fuente de materia orgánica, condiciones rédox, madurez, condiciones de salinidad y biodegradación.

Biomarcador	Índices y Relaciones	Utilidad	Limitaciones
TERPANOS  Tricíclicos y tetracíclicos	$\frac{C_{24-4}}{C_{23-3}}$	Indicador de fuente C <sub>23-3</sub> : En crudos y bitúmenes de origen marino o lacustre. C <sub>24-4</sub> : En ambientes evaporíticos y carbonáticos. También es encontrado en crudos con alto aporte de M.O. terrestre.	1. El terpano C <sub>23-3</sub> podría observarse en crudos con M.O. mixta e incluso con M.O. terrestre. 2. Debido a que la biodegradación afecta primero a terpanos penta y tetracíclicos, podría generarse un aumento relativo de terpanos tricíclicos. 3. La presencia de arcillas en la roca fuente podría catalizar la conversión de Tm a Ts, por lo que las relaciones de madurez deben aplicarse a muestras de crudo provenientes de una misma litología. 4. Existen autores que indican que los 25-norhopanos no son productos de la biodegradación, sino que ya están presentes en el crudo pero en menor proporción que los hopanos, y al ser consumidos, incrementa la concentración de 25-norhopanos.
Pentacíclicos	$\frac{T_s}{T_m} \quad \frac{T_s}{T_s+T_m}$ Ts: C <sub>27</sub> 18α-22, 29,30 Trisnorneohopano. Tm: C <sub>27</sub> 17α-22, 29,30 Trisnorhopano	Indicadores de madurez Durante la catagénesis, Tm es menos estable que Ts. Puede emplearse como un índice relativo entre diversas muestras para definir grado de madurez.	
	Homohopanos 1. Distribución  2. Índice $\frac{C_{35}S+R}{C_{34}S+R} \quad \text{ó} \quad \frac{C_{35}S}{C_{34}S}$ 3. Isomerización en C <sub>31</sub> o C <sub>32</sub> $\frac{22S}{22S+22R}$	Condiciones rédox 1. En 1) Roca fuente sedimentada bajo condiciones subóxicas-disóxicas. En 2) Condiciones anóxicas. 2. Un alto índice de homohopanos, ejemplifica la condición 2). Un bajo índice, la situación 1). 3. Indicadores de madurez 0,50-0,54 Inicio de generación. 0,57-0,62 Generación.	
	Índice de Oleanano $\left[ \frac{18 \alpha(H)Oleanano}{18 \alpha(H)O + C_{30}Hopano} \right] * 100$	<10% Bajo aporte de M.O. terrestre >30% Alto aporte de M.O. terrestre	
	Índice de Gammacerano (IG) IG <sub>1</sub> : 10* G/G + C <sub>30</sub> Hopano IG <sub>2</sub> : G/C <sub>31</sub> 22R.Hopano IG <sub>3</sub> : [G/G + C <sub>30</sub> Hopano]*100	Condiciones de salinidad Altos valores indican estratificación de la columna de agua, resultado de hipersalinidad o gradientes de temperatura.	
	25-Norhopanos	Su presencia puede ser indicador de la biodegradación de los homohopanos.	

**Apéndice 4.** Relaciones de biomarcadores (esteranos) empleadas como indicadores de fuente de materia orgánica, litología y madurez.

Biomarcador	Índices y relaciones	Utilidad	Limitaciones
ESTERANOS	 <p>Isomerización del C<sub>20</sub> en el C<sub>29</sub> 5<math>\alpha</math>,14<math>\alpha</math>,17<math>\alpha</math> (H)            A) <math>\frac{20S}{20S+20R}</math>    B) <math>\frac{\beta\beta}{\beta\beta+\alpha\alpha}</math>            A) Desde 0 a 0,5 (0% a 52-55%) al alcanzar el equilibrio.            B) Desde valores cercanos a 0 a 0,7 (0% a 67-71%) en equilibrio.</p>	<p>Indicador de roca fuente y tipo de M.O.            C<sub>27</sub>: Abundante en algas rojas.            C<sub>29</sub>: Presente en plantas terrestres y algas marrones.            Determinación de tipo de M.O. dominante; correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente.</p> <p>Indicador de madurez            En A) y B) las relaciones aumentan con el incremento de la madurez térmica.</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se requieren tanto el m/z 217 como 218, puesto que en el primero se realiza la integración de las áreas y en el segundo se identifican las señales.</li> <li>2. El índice (D)/(E) debe ser empleado para muestras con similar grado de madurez, ya que a medida que incrementa, ocurre el rearreglo de esteroides a los precursores de diasteranos.</li> <li>3. La biodegradación fuerte puede resultar en la destrucción selectiva de los esteranos en relación a los diasteranos, afectando la relación.</li> </ol>
DIASTERANOS	<p>C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> Diasteranos (D)/esteranos (E)  <math display="block">\frac{[13\beta, 17\alpha (H)20S+20R](D)}{[5\alpha, 14\alpha, 17\alpha (H)20S+20R] + [5\alpha, 14\beta, 17\beta (H)20S+20R](E)}</math></p>	<p>Indicador de roca fuente            Baja relación (D)/(E) en crudos, indica roca fuente carbonática o pobre en arcillas.</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>4. La separación de MA puede representar una dificultad ya que estos podrían irse con la fracción de saturados al aplicar SARA.</li> </ol>

**Apéndice 5.** Condiciones de operación del Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 6890N y el Espectrómetro de Masas MS Agilent 5973.

	<b>Temperatura del inyector</b>	275°C
<b>Rampa de calentamiento</b>	<b>Temperatura inicial del equipo</b>	80°C durante 4 min
	<b>Progreso de la temperatura</b>	Velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta los 280°C
	<b>Temperatura final</b>	Velocidad de 1°C/min hasta los 310°C
	<b>Flujo de Helio (constante)</b>	1mL/min