

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE YACIMIENTOS EN LA  
CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS PERTENECIENTES A LAS  
ARENAS D1/D2 DE LA FORMACIÓN OFICINA, BLOQUE  
JUNÍN, FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela

Por el Br. Michinel S, Carlos D

Para optar al Título  
de Ingeniero de Petróleo

Caracas, Octubre 2017

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE YACIMIENTOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS PERTENECIENTES A LAS ARENAS D1/D2 DE LA FORMACIÓN OFICINA, BLOQUE JUNÍN, FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO**

TUTOR ACÁDEMICO: Ing. Eliana Alvarado.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela

Por el Br. Michinel S, Carlos D

Para optar al Título  
de Ingeniero de Petróleo

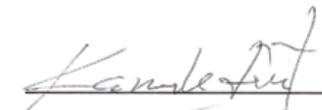
Caracas, Octubre 2017

Caracas, octubre 2017

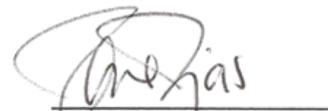
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería de Petróleo, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Br. Carlos Daniel Michinel Salazar, titulado:

**"APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE YACIMIENTOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS PERTENECIENTES A LAS ARENAS D1/D2 DE LA FORMACIÓN OFICINA, BLOQUE JUNÍN, FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO"**

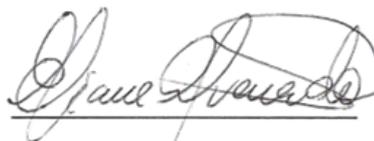
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero de Petróleo, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

  
Prof. Karnele León

Jurado

  
Prof. René Rojas

Jurado

  
Prof. Eliana Alvarado

Tutora Académica

## DEDICATORIA

Son tantas cosas las que desearía expresar que creo que no existen palabras que puedan describir todo lo que siento ahora. Pero en primer lugar quisiera dedicarle este trabajo de investigación a Dios por ser el pilar fundamental de mi vida, y por siempre darme fuerzas para seguir adelante ante todos los obstáculos que se me han presentado en este arduo y duro camino.

A la memoria de mi tío Juan Salazar y mi abuelita Esther Salazar, a quienes más que una dedicatoria quisiera rendirles tributo; seres amados que por siempre ocuparán lugares sagrados y muy especiales en mi vida. Quienes me enseñaron, que aún en las adversidades más fuertes que afrontamos en la vida, siempre habrá una razón más por la cual seguir luchando, creciendo y asumiendo los retos que nos depara la vida. Aunque lamentablemente hoy no estén presente entre nosotros, merecen todo ¡mi respeto y admiración...! Sobre todo, porque cada día se fueron haciendo más fuertes espiritualmente, a tal punto que le entregaron cuerpo, vida y alma a nuestro padre y creador “Jehová”, a ellos vaya ¡mi triunfo alcanzado...! Tío querido, y abuelita de mi alma esto no es un adiós para siempre, sino un hasta luego, pues tengo plena fe que algún día nos volveremos a encontrar. Diera la vida porque estuviesen presentes en estos momentos, pero por cosas del destino no ha sido posible, Nunca los olvidaré.

A mi madre, por iluminarme la vida ante tanta oscuridad, por siempre haberme brindado su mano en cada caída para levantarme, por nunca haberme dejado solo y siempre haber estado para mí, y por ser el motor gracias al que me mantuve de pie e inspirado siempre para poder lograr todo esto, porque sin ti nada de esto hubiese sido posible.

A mi padre, por haber confiado en mí, y por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mi hermano, quién siempre ha estado junto a mi brindándome su apoyo, asumiendo en muchas ocasiones el papel de padre.

A mis abuelas, Damelis Salazar y América Alfonso, y a toda mi familia a quien quisiera nombrar pero son muchos, lo que no quiere decir que no me acuerde de todos y cada uno de ustedes, a todos los quiero con todo mi corazón, esto también es por ustedes.

A todos mis amigos que me han acompañado durante esta travesía, y son conscientes de todos los sacrificios que hemos tenido que hacer para lograr que este bonito sueño se haga realidad.

Y por último, no podía faltar una persona que llegó a mi vida en el momento menos esperado, Loredana Fischer, a pesar de todos los problemas que se nos han presentado quisiera que supieras que fuiste y eres lo más hermoso y especial que llegó a mi vida, no quisiera que te fueras nunca. Ojalá Dios tenga cosas hermosas para nosotros en el futuro, juntos de la mano siempre. Gracias por ser esa fuente de motivación de cada párrafo que aquí escribí; donde sea, como sea y cuando sea pero que sea contigo siempre. Te Amo, y esto también es para ti, princesa.

## AGRADECIMIENTO

A DIOS por darme la oportunidad de vivir y estar a mi lado en cada paso que doy, fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mi madre, no solo por darme la vida, sino por haber hecho tantos sacrificios por mí, esto es por y para ti mamá, nunca podre agradecerte todo lo que has hecho por mí, pero prometo ser la persona que siempre quisiste ver y cumplir todos mis sueños realidad para que algún día te sientas orgullosa de mí, y poder darles una mejor vida a ti, mi hermano, mi papa y toda mi familia. A pesar de los percances quiero que sepas que todo lo que hago lo hago por ti, gracias por tanto.

A mi padre, por haberme dado la vida, por abrirme las puertas de su casa, por cada consejo y palabras de aliento para nunca desistir en este difícil camino. Has trabajado duro, sin importar el cansancio que eso arraiga con la finalidad de darme lo mejor a mí y a mis hermanos. Las ayudas que me has brindado han formado bases de gran importancia, y ahora soy consciente de ello. Espero algún día poder retribuir todo lo que has hecho por mí, y te sientas orgulloso.

A toda mi familia, por haber confiado siempre en mí, por cada palabra de motivación y por su gran apoyo siempre durante esta linda travesía.

A mis queridos amigos Roglis Ramos, Luis Quintero, Carlos Hernández, Braz Pereira, Marco Gil, María Camacho, Daniel Solaque, y demás amigos, quienes sin esperar nada a cambio me brindaron su apoyo incondicional en mi formación profesional, compartiendo sus conocimientos, alegrías y tristezas, y a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado durante todo este tiempo y han hecho de esta una de las experiencias más especiales de toda mi vida.

A mi tutora Prof. Eliana Alvarado, primeramente por haber confiado en mí, brindarme la oportunidad de realizar este grandioso trabajo de investigación, y por su gran apoyo y motivación para la culminación de mis estudios profesionales; y a las Profesoras Liliana López y María Antonieta Ranaudo por su apoyo incondicional ofrecido en este trabajo.

A los profesores, aquellos que marcaron cada etapa de mi camino universitario, y que me ayudaron en cada asesoría y duda durante mi formación, gracias a las cuales hoy doy este gran paso en mi vida.

A mi grandiosa Universidad Central de Venezuela mi segunda casa, donde adquirí mis conocimientos y un sin número de vivencias que dejaron grandes recuerdos en mi vida, orgulloso en todo momento de haber sido parte de su historia con un fervor sentimiento Ucevista.

Y por último no me puedo ir sin antes decirles, que sin todos ustedes no lo hubiese logrado, tantas desveladas sirvieron de algo y aquí está el fruto. Les agradezco a todos y cada uno de ustedes con todo mi corazón el haber llegado a mi vida, y compartir tantos hermosos momentos, así como tristes, porque son esos momentos los que nos ayudan a crecer y valorar a las personas que nos rodean. Siempre les estaré agradecido, los quiero muchísimo y nunca los olvidaré.

**Michinel S., Carlos D.**

**APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE YACIMIENTOS EN LA  
CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS PERTENECIENTES A LAS  
ARENAS D1/D2 DE LA FORMACIÓN OFICINA, BLOQUE  
JUNÍN, FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO**

**Tutor Académico: Ing. Eliana Alvarado.**

**Trabajo Especial de Grado. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de  
Ingeniería de Petróleo. Año 2017, 152 p.**

**Palabras Claves:** Faja Petrolífera del Orinoco, Formación Oficina, cromatografía de gases, yacimientos petrolíferos, Análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

**Resumen.** El objetivo principal de esta investigación fue llevar a cabo un estudio geoquímico de yacimiento de dos muestras de crudos pertenecientes a las arenas D1/D2 de la Formación Oficina, Bloque Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, así como también del diluyente Meza 30 usado en dichos yacimientos. Para ello, se realizó la separación SARA de las muestras de crudo a través de cromatografía líquida de adsorción en columna y se cuantificó cada una de las fracciones mediante gravimetría. Posteriormente, la fracción de los hidrocarburos aromáticos se analizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) con un detector de masas selectivo (MSD). Luego, se realizó la identificación de los biomarcadores y marcadores en los fragmentogramas obtenidos. Por último, se realizó un estudio de los asfaltenos mediante el método de la mancha de Olliensis para ver el comportamiento de éstos en las muestras de crudo en estudio. La composición SARA permitió distinguir las muestras 1 y 2, de tipo aromáticos -

intermedios. Por su parte, el análisis de los parámetros geoquímicos basados en biomarcadores y marcadores presentes en las fracciones de los hidrocarburos aromáticos, permitió determinar que los crudos estudiados presentaron variaciones en los niveles de madurez, indicando que éstas se encontraron en una madurez temprana en inicio de ventana de petróleo. Así mismo, los resultados para determinar la litología, reflejaron que la muestra 1 proviene de una roca generadora de litología carbonática, mientras que la muestra 2 y el diluyente Meza 30 presentaron una distribución que refleja una litología de roca generadora de origen siliciclástico. Por otro lado, no se pudo analizar los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados pero por referencia de otros trabajos realizados en el área de estudio, se infirió que la materia orgánica es de origen marino, depositada bajo condiciones anóxicas a subóxicas. Por otro lado, pese a que las muestras 1 y 2 de los pozos A y B no mostraron precipitación de los asfaltenos mediante el uso de Mesa 30 como diluyente, éstos posiblemente hayan precipitado después de los sucesivos cambios de diluyente y cambios diariamente de la relación crudo/diluyente que se enviaba a los pozos, por lo que se afectaron las estrategias de explotación de estos yacimientos y su productividad.

# ÍNDICE GENERAL

<b>DEDICATORIA</b> .....	iv-v
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	vi-vii
<b>RESUMEN</b> .....	viii-ix
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	x-xii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xiii-xiv
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xv-xix
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1-2
<b>CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	3
1.1. El problema de la investigación.....	3
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1. Objetivo General.....	4
1.2.2. Objetivos Específicos.....	4
1.3. Justificación.....	5
1.4. Alcance.....	5-6
1.5. Limitaciones.....	6
1.6. Localización del área de estudio.....	6-7
<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b> .....	8
2.1. Generalidades.....	8-9
2.1.1. Objetivo de la Geoquímica.....	9
2.1.2. Áreas de investigación de la Geoquímica.....	9-15
2.1.3. Clasificación de la Geoquímica Orgánica.....	15
2.1.3.1. Geoquímica de exploración.....	15-16
2.1.3.2. Geoquímica de yacimientos.....	17-19
2.2. Biomarcadores.....	19-24
2.2.1. Aplicaciones de los biomarcadores.....	24-25
2.2.2. Biomarcadores saturados.....	25-37
2.2.3. Biomarcadores aromáticos.....	38-40

2.2.4. Marcadores aromáticos.....	40-42
2.3. Biodegradación.....	43-44
2.3.1. Fuentes de sustentación de la degradación de los crudos.....	44-46
2.3.2. Evaluación cuantitativa de la biodegradación en los crudos.....	46
2.3.3. Biomarcadores como indicadores de la biodegradación.....	46-47
2.3.4. Alteración de los diferentes tipos de hidrocarburos por biodegradación.....	47-52
2.4. Asfaltenos.....	52-54
2.4.1. Estabilidad termodinámica de los asfaltenos.....	54-55
2.4.2. Comportamiento de los asfaltenos en el crudo.....	55-57
2.4.3. Precipitación de asfaltenos.....	57-58
2.4.4. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos.....	58-62
2.4.5. Problemas ocasionados por la precipitación y floculación de asfaltenos.....	62-64
2.4.6. Métodos de predicción de la precipitación de asfaltenos.....	64-74
2.4.7. Estrategias de control de la precipitación de asfaltenos.....	74-81
<b>CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA Y DE YACIMIENTOS.....</b>	<b>82</b>
3.1. Descripción geológica.....	82
3.1.1. Cuenca Oriental de Venezuela.....	82-85
3.1.2. Faja Petrolífera del Orinoco.....	85-86
3.2. Descripción de yacimientos.....	87
3.2.1. Delimitación del área de estudio - unidades estratigráficas.....	87-91
3.2.2. Características generales de los crudos.....	91-93
3.2.3. Características de explotación del campo.....	93-95
3.2.4. Sistema de producción del campo.....	96-97
3.2.5. Comportamiento de producción del campo.....	97-100
<b>CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO.....</b>	<b>101</b>
4.1. Nivel de investigación.....	101
4.2. Diseño de la investigación.....	101
4.3. Revisión de bibliografía.....	102

4.4. Obtención de las muestras.....	102
4.5. Metodología experimental.....	102
4.5.1. Separación SARA.....	102-103
4.5.2. Determinación de los biomarcadores.....	103-104
4.5.3. Análisis de la precipitación de los asfaltenos.....	104-105
<b>CAPÍTULO V: ANÁLISIS Y RESULTADOS.....</b>	<b>106</b>
5.1. Composición SARA.....	106-111
5.2. Biomarcadores y marcadores aromáticos.....	112-125
5.3. Asfaltenos.....	126-133
5.4. Optimización a los sistemas de levantamiento y explotación de los yacimientos.....	133-134
<b>CAPITULO VI: CONCLUSIONES .....</b>	<b>135-137</b>
<b>CAPITULO VII: RECOMENDACIONES.....</b>	<b>138</b>
<b>CAPÓITULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>139-152</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación del kerógeno de acuerdo a su material fuente.....	13
Tabla 2.2. Clasificación de los ambientes de sedimentación de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en las aguas (Hunt, 1995).....	21
Tabla 2.3. Fragmentogramas de espectroscopia de masas utilizados para su identificación biomarcadores y marcadores aromáticos (López, 2013).....	24
Tabla 2.4. Parámetros identificados a partir de biomarcadores (López, 2013).....	25
Tabla 2.5. Relaciones utilizadas para el cálculo de fuente y madurez basadas en <i>n</i> - <i>alcanos</i> (López, 2013).....	26
Tabla 2.6. Identificación de las señales correspondientes a los terpanos en el cromatograma de masas $m/z = 191$ (López, 2013).....	31
Tabla 2.7. Identificación de las señales correspondientes a los esteranos en el cromatograma de masas $m/z = 218$ (López, 2013).....	36
Tabla 2.8. Cambios en la composición de los crudos por efecto de la biodegradación (López, 2013).....	46
Tabla 2.9. Tipos de compuestos y orden de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993).....	47
Tabla 2.10. Aditivos para el control de la depositación de asfaltenos de la Empresa Lubrizol.....	79
Tabla 5.1. Gramos de crudos sometidos al estudio.....	106
Tabla 5.2. Gramos de las muestras halladas por diferencia de peso.....	107
Tabla 5.3. Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas.....	107
Tabla 5.4. Concentraciones (%) de asfaltenos y compuestos NSO.....	108
Tabla 5.5. Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) para las muestras de crudos N2, PE1 y PE2 del campo en estudio (SINCOR, 2007).....	109

Tabla 5.6. Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) para las muestras de crudos Principal-Este 3 y 4 (PE3 y PE4) del campo en estudio (López, 2014).....	110
Tabla 5.7. Variación de las concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) de crudos pertenecientes al área de estudio.....	111
Tabla 5.8. Parámetros basados en biomarcadores y marcadores de la fracción de los hidrocarburos aromáticos de las muestras 1 y 2, y Meza 30 como indicadores de madurez térmica.....	117
Tabla 5.9. Parámetros basados en marcadores de la fracción de los hidrocarburos aromáticos de crudos del área Junín indicadores de madurez térmica.....	121
Tabla 5.10. Relaciones calculadas para los tetrametilnaftalenos.....	125
Tabla 5.11. Gramos de las muestras de crudo pesado y xileno para llevar a cabo la prueba.....	126

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ubicación geográfica del bloque Junín en la Faja Petrolífera del Orinoco (López, 2014).....	7
Figura 2.2. Esquema básico de relación de la Geoquímica con otras ciencias (Hunt, 1995).....	11
Figura 2.3. Cromatograma Total amplificado para una muestra de crudo donde se observa el cálculo de las relaciones para el análisis fingerprint (PDVSA, 2004).....	18
Figura 2.4. Un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos (modificado de Killops y Killops, 2005).....	20
Figura 2.5. Clasificación de los biomarcadores y marcadores aromáticos (López, 2013).....	21
Figura 2.6. Evolución general de la materia orgánica durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis (modificado Peters et al, 2005). ....	22
Figura 2.7. Ejemplos de fragmentogramas típicos utilizados en la identificación de biomarcadores (modificado de Peters et al., 2005).....	23
Figura 2.8. Patrón de distribución de los <i>n-alcanos</i> en la fracción de hidrocarburos saturados de dos muestras de crudos biodegradados en el bloque Junín (López, 2014).....	27
Figura 2.9. Distribución de los <i>n-alcanos</i> e isoprenoides acíclicos para unas muestras de crudos biodegradadas en la cuenca de Jeanne d'Arc ubicada en Canadá (Peters y Fowler, 2001).....	29
Figura 2.10. Gráfico pristano/heptadecano vs fitano/octadecano (Connan y Cassau, 1980; Peters et al., 1999; Gürgey, 2003).....	30
Figura 2.11. Patrón de distribución de los terpanos ( $m/z = 191$ ) en los hidrocarburos saturados de una muestra de crudo biodegradada en el bloque Junín (López, 2014).....	33

Figura 2.12. Comparación en el patrón de distribución de los hopanos de dos arenas (D y H) en el campo Unity ubicado en Sudan (Moldowan et al., 1994).....	34
Figura 2.13. Diagrama ternario de esteranos regulares C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> y C <sub>29</sub> (Hunt, 1995).....	35
Figura 2.14. Patrón de distribución de los esteranos (m/z = 217) en los hidrocarburos saturados de una muestra de crudo biodegradada en el bloque Junín (López, 2014).....	37
Figura 2.15. Comparación en el patrón de distribución de los esteranos de dos arenas (D y H) en el campo Unity ubicado en Sudan (Moldowan et al., 1994).....	37
Figura 2.16. Patrón de distribución de: (A) C4-Alquinaftalenos + dibenzotiofenos (m/z = 184), (B) Fenantrenos (m/z = 178), (C) Metildibenzotiofeno (m/z = 198), (D) Metilfenantreno (m/z = 192), y (E) Esteranos triaromáticos (m/z = 231), de una muestra de crudo biodegradada en el bloque Junín (López, 2014). .....	42
Figura 2.17. Patrón de distribución de los terpanos (m/z = 191 y m/z = 177) en la fracción de hidrocarburos saturados de una muestra de crudo afectada por la biodegradación en el bloque Junín (López y Lo Mónaco, 2010).....	50
Figura 2.18. Patrón de distribución de los esteranos (m/z = 218) en la fracción de hidrocarburos saturados de una muestra crudo afectada por la biodegradación en el bloque Junín (López y Lo Mónaco, 2010).....	51
Figura 2.19. Estructura de los asfaltenos. (a) Química (b) Micelar (Rojano et al., 2013; Chavarría et al., 2010).....	54
Figura 2.20. Representación de una molécula de asfalteno estabilizada dentro del crudo por efecto de las resinas (Borges, 2013).....	55
Figura 2.21. Precipitación de los asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico molecular (Borges, 2013).....	56
Figura 2.22. Precipitación de los asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico coloidal (Borges, 2013).....	57
Figura 2.23. Representación de la precipitación, floculación y deposición de asfaltenos (Rincón et al., 2011).....	58

Figura 2.24. Efecto de la composición sobre la estabilidad de diversos crudos Venezolanos. Análisis SARA (Borges, 2013).....	59
Figura 2.25. Diagrama ternario de clasificación de los crudos (Tissot y Welte, 1984).....	65
Figura 2.26. Estabilidad de los asfaltenos en función de la relación Asfaltenos/Resinas (Delgado, 2015).....	66
Figura 2.27. Representación gráfica de los parámetros FRmax y Cmin (Delgado, 2015).....	68
Figura 2.28. Método Stability Cross-Plot (Sepúlveda et al., 2010).....	69
Figura 2.29. Diagrama de Boer (Kallevik, 2014) .....	71
Figura 2.30. Instrumento de remoción mecánica: brush pig (Mansoori, 2010).....	80
Figura 3.1. Ubicación geográfica de la Cuenca Oriental de Venezuela (Madrid, 2009).....	82
Figura 3.2. Columna estratigráfica de la Cuenca Oriental (Madrid, 2009).....	83
Figura 3.3. Corte geológico conceptual noroeste-sureste desde la Plataforma Margarita-Los Testigos hasta el Río Orinoco (Singer et al., 1997).....	84
Figura 3.4. Faja Petrolífera del Orinoco (SINCOR, 2007).....	86
Figura 3.5. Ubicación de las arenas D1/D2 (PDVSA, 2015).....	88
Figura 3.6. Registro gamma ray del pozo JX02S, en el que se encuentran yacimientos depositados en las arenas D1/D2 (SINCOR, 2007).....	89
Figura 3.7. Indicativos de la existencia de un acuífero de alta energía en la zona estudiada (PDVSA, 2015).....	90
Figura 3.8. Mapa geográfico mostrando el acuífero altamente activo en la zona de estudio (PDVSA, 2015).....	91
Figura 3.9. Distribución areal de la viscosidad en el bloque Junín (PDVSA, 2010)...	92
Figura 3.10. Distribución vertical de la viscosidad en el bloque Junín (PDVSA, 2010).....	93
Figura 3.11. Distribución de las áreas de estudio en el bloque Junín.....	94
Figura 3.12. Distribución de los pozos en la macolla N1, ubicada en el área norte del campo en estudio, bloque Junín.....	95

Figura 3.13. Distribución de los pozos en la macolla S1, ubicada en el área sur del campo en estudio, bloque Junín.....	95
Figura 3.14. Perfil de producción del área de estudio.....	98
Figura 3.15. Perfil de producción de la macolla N1 y el pozo A.....	99
Figura 3.16. Perfil de producción de la macolla S1 y el pozo B.....	99
Figura 5.1. Diagrama ternario de clasificación de los crudos 1 y 2.....	108
Figura 5.2. Ubicación de las macollas N2, PE1, PE2, PE3 y PE4 (SINCOR, 2007).....	110
Figura 5.3. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno en el fragmentograma de relación $m/z = 198$ de la muestra 1.....	113
Figura 5.4. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno en el fragmentograma de relación $m/z = 198$ de la muestra 2.....	113
Figura 5.5. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno en el fragmentograma de relación $m/z = 198$ del diluyente Meza 30. ....	114
Figura 5.6. Patrón de distribución de los esteranos triaromáticos en cromatogramas de relación $m/z = 231$ , y su respectivo número átomos de carbono para la muestra 1...	115
Figura 5.7. Patrón de distribución de los esteranos triaromáticos en cromatogramas de relación $m/z = 231$ , y su respectivo número átomos de carbono para la muestra 2...	116
Figura 5.8. Patrón de distribución de los esteranos triaromáticos en cromatogramas de relación $m/z = 231$ , y su respectivo número átomos de carbono para el diluyente Meza 30.....	116
Figura 5.9. Patrón de distribución del fenantreno ( $m/z = 178$ ) para la muestra 1.....	118
Figura 5.10. Patrón de distribución de los isómeros metilados del fenantreno ( $m/z = 192$ ) para la muestra 1.....	118
Figura 5.11. Patrón de distribución del fenantreno ( $m/z = 178$ ) para la muestra 2...	119
Figura 5.12. Patrón de distribución de los isómeros metilados del fenantreno ( $m/z = 192$ ) para la muestra 2.....	119
Figura 5.13. Patrón de distribución del fenantreno ( $m/z = 178$ ) para el diluyente Meza 30.....	120

Figura 5.14. Patrón de distribución de los isómeros metilados del fenantreno ( $m/z = 192$ ) para el diluyente Meza 30. ....	120
Figura 5.15. Relación del metilfenantreno (MeF-1) y la reflectancia de la vitrinita calculada ( $R_c$ ) para crudos estudiados del área Junín.....	122
Figura 5.16. Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en fragmentogramas de relación $m/z = 184$ para la muestra 1.....	123
Figura 5.17. Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en fragmentogramas de relación $m/z = 184$ para la muestra 2.....	124
Figura 5.18. Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en fragmentogramas de relación $m/z = 184$ para el diluyente Meza 30.....	124
Figura 5.19. Manchas para el punto de precipitación de la muestra 1 con <i>n</i> -heptano.....	127
Figura 5.20. Manchas para el punto de precipitación de la muestra 2 con <i>n</i> -heptano.....	127
Figura 5.21. Manchas para el punto de precipitación de la muestra 1 con Meza 30.....	129
Figura 5.22. Manchas para el punto de precipitación de la muestra 2 con Meza 30.....	129
Figura 5.23. Muestra alterada por aparición de sustancias orgánicas e inorgánicas.....	130
Figura 5.24. Tendencia de los distintos diluyentes a precipitar los asfaltenos.....	132

## INTRODUCCIÓN

El Petróleo es un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje de energía, de uso industrial y doméstico que se consume en el mundo, y que genera grandes ingresos económicos a nuestro País. El hallazgo y utilización del Petróleo, la tecnología que soporta su proceso industrial y el desarrollo socioeconómico que se deriva de su explotación, han promovido un interés considerable en su origen, y en los factores que controlan sus propiedades físicas y su composición química, lo cual es determinado principalmente por el tipo de materia orgánica sedimentada junto con la roca generadora (Curtis et al., 2003).

La geoquímica del Petróleo se basa en la aplicación de los principios de la química para el estudio del origen, generación, migración, acumulación y alteración del petróleo, así como el uso de este conocimiento en la exploración y explotación del crudo, gas natural y bitumen (Madrid, 2016). Por lo que definir los parámetros geoquímicos de las muestras de crudos es de suma importancia para la caracterización de los mismos, la cual se llevará a cabo mediante la determinación de las fracciones de crudos a través de la separación SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), y de biomarcadores mediante las técnicas de la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas en el laboratorio; y de esta manera poder inferir el tipo de materia orgánica, la litología y las condiciones paleoambientales de sedimentación de la roca generadora, así como también las condiciones redox y madurez térmica bajo las cuales fueron generados los crudos, y por último inferir si ciertos volúmenes de estos crudos han precipitado o no. Cabe destacar que la geoquímica del Petróleo también permite estimar los volúmenes de Petróleo generados por las rocas generadoras y establecer correlaciones entre crudos, entre rocas generadoras y crudo – roca generadora. Por esta razones, la geoquímica del petróleo ha tenido fundamentalmente fines de exploración y producción (Permanyer, 2005).

Desde los inicios de la industria petrolera en Venezuela, se han caracterizado crudos de la Cuenca de Maracaibo y de la Cuenca Oriental, específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez Frías” (FPO), la cual posee las mayores reservas de crudos pesados y extrapesados del mundo (Vielma, 2016); por lo tanto, el estudio de los campos de la FPO representa un impulso para la investigación en las áreas de exploración y producción, donde se utiliza información geológica, geofísica y geoquímica del subsuelo y de la superficie de la Tierra obtenidas mediante diversas técnicas. La FPO se divide en cuatro grandes bloques cuyos nombres son Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo. El bloque Junín está ubicado dentro de los estados Anzoátegui y Guárico, dentro de los cuales se encuentra enmarcada la Formación Oficina, de Edad Mioceno, y en la cual se reconocen las arenas en estudio.

La necesidad de emprender un estudio geoquímico para caracterizar los crudos de estos yacimientos, enfocado en la optimización de la producción del campo, surge por los comportamientos de baja productividad vistos en algunos pozos y alteraciones de flujo en los trenes de producción cuando el campo recibe diferentes tipos de diluyente como método de extracción y transporte. Así mismo, se espera brindar una ventana óptima operacional para los sistemas de producción y optimizarlos para extraer de forma efectiva el crudo presente, proporcionado así una estrategia adecuada para la explotación de los yacimientos. El presente Trabajo Especial de Grado tiene como objeto aplicar la geoquímica de hidrocarburos para caracterizar dos muestras de crudos pertenecientes a las arenas D1/D2 de la Formación Oficina a través del estudio de dos pozos en un campo ubicado en el bloque Junín, así como también optimizar la producción de los mismos.

# CAPÍTULO I

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### **1.1. Problema de la investigación**

Los yacimientos contienen crudos extrapesados, con gravedades comprendidas entre 8° - 10° API y pertenecen a las arenas D1/D2 de la Formación Oficina. Las dos muestras de crudos, 1 y 2, analizadas en este trabajo se encuentran ubicadas al norte y al sur, respectivamente, de un campo ubicado en el bloque Junín, y corresponden a un área de profundidad somera.

El campo ha sido dividido en tres importantes áreas (norte, principal y sur) debido a las estrategias de desarrollo, historial de producción (crudo, gas y agua), y calidad de los crudos. Estas diferencias de calidad en los crudos, monitoreadas desde el subsuelo, han ocasionado que las estrategias de producción se manejen por las distintas áreas anteriormente mencionadas y los métodos de producción adecuarse para alcanzar entrega de crudo diluido en los estándares. Es por ello que surge la necesidad de implementar un estudio geoquímico para la caracterización de estos crudos, como parte de un estudio más detallado de yacimientos. Adicionalmente, como estos crudos requieren de diluyentes para poder ser extraídos y transportados debido a sus altas viscosidades, se presume que al cambiar la relación entre crudo/diluyente, se vea perjudicada la calidad de los mismos dificultando su manejo tanto en el subsuelo como en superficie, afectando de esta manera las estrategias de explotación de estos yacimientos. Esta problemática ha quedado evidenciada en la producción de algunos pozos en las diferentes áreas, tal es el caso de los pozos, A y B, pertenecientes al norte y al sur del campo respectivamente, y a los cuales pertenecen las dos muestras de crudos en estudio. Cabe destacar que estos pozos han presentado declinación de su producción posterior a eventos relacionados con cambio de diluyente de nafta a Mesa 30.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo General**

Realizar la caracterización geoquímica de dos muestras de crudos pertenecientes a las arenas D1/D2 de la Formación Oficina en un campo del bloque Junín y su aplicabilidad como parte de los estudios de yacimientos y optimización de producción.

El cual será desarrollado a través de los siguientes objetivos específicos:

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- ❖ Detallar las generalidades del campo.
- ❖ Recopilar y revisar la información disponible sobre la geoquímica de yacimientos y su aplicación en la industria petrolera.
- ❖ Recopilar y revisar información sobre los análisis SARA y su aplicabilidad en la clasificación de crudos.
- ❖ Determinar las fracciones SARA de las muestras de crudo y diluyente.
- ❖ Analizar la composición SARA de las muestras de los crudos y el diluyente.
- ❖ Recopilar información sobre biomarcadores referida a definición, tipos de biomarcadores y aplicabilidad en la caracterización tanto de rocas fuente como en crudos.
- ❖ Caracterizar las muestras de crudos mediante el uso de biomarcadores para determinar origen de la materia orgánica, litología y la madurez térmica de la roca generadora.
- ❖ Recopilar información sobre los asfaltenos, causas de precipitación y la importancia del análisis SARA para estudio de estabilidad de los asfaltenos.
- ❖ Recomendar optimizaciones a los sistemas de levantamiento y explotación de los yacimientos mediante el estudio de la geoquímica de producción.

### **1.3. Justificación**

Es necesario seguir una metodología adecuada para caracterizar crudos, puesto que de esta depende en gran medida una eficaz explotación de los yacimientos, y poder realizar una estructura a seguir para evaluar diferentes yacimientos mediante la integración de los parámetros geoquímicos.

En este sentido primeramente, se propone un estudio geoquímico para la caracterización de dos muestras de crudos pertenecientes a yacimientos de las arenas D1/D2, que permitan conocer su composición actual, y seguidamente que ayude a mitigar los problemas asociados a la baja producción y a la posible precipitación de asfaltenos en estos pozos, que surgen como consecuencia de los sucesivos cambios de relación gas-crudo y cambios de diluyente. Con el conocimiento de la caracterización geoquímica de los crudos se puede lograr alcanzar un diseño óptimo que permita solucionar la baja producción vista en los pozos, así como también establecer nuevos parámetros de producción para controlar de manera más eficiente el problema de la precipitación de asfaltenos, y por consiguiente optimizar la producción de los mismos, conformándose como una guía de referencia que contribuya a un desarrollo eficiente de dichos yacimientos.

La recopilación de la información de este trabajo de investigación es de vital importancia para el desarrollo exitoso de futuros proyectos de caracterización de yacimientos y de producción. Por otro lado a nivel profesional representa un complemento en mi formación, ya que permite la adquisición de nuevos conocimientos en el área.

### **1.4. Alcance**

La investigación del presente trabajo es de carácter descriptivo e interpretativo. Para llevar a cabo este estudio se realizará una serie de pasos y procedimientos con el propósito de alcanzar los objetivos planteados. Esta investigación está fundamentada en un estudio geoquímico que permita una óptima explotación de los yacimientos. Se realizaran una serie de análisis a dos muestras de crudos de las arenas D1/D2 que

corresponden a dos pozos, por lo tanto las muestras serán sometidas a los siguientes estudios: análisis SARA (separación de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos), biomarcadores y precipitación de asfaltenos.

Los resultados de los estudios anteriormente mencionados permitirán optimizar los parámetros de producción para mitigar los problemas asociados a la baja producción vista en dichos pozos, la posible precipitación de asfaltenos en estos, así como también optimizar los sistemas de levantamiento. Además servirá de guía de referencia para el desarrollo exitoso de futuros proyectos tanto de perforación, como de producción en estos yacimientos.

### **1.5. Limitaciones**

Para la realización de este estudio se disponen de tres (3) muestras, con una mayor cantidad de éstas se puede disminuir la incertidumbre. La limitación presentada es que la empresa operadora, suministre nuevas muestras para hacer más robusto el estudio. Es por ello que puede ocurrir que no se cuente con los datos suficientes en la zona de interés y el número de pruebas realizadas influirá de manera directa en la caracterización de los yacimientos.

### **1.6. Localización del área de estudio**

El área Junín está ubicada en el Distrito Cabrutica, al sureste del Estado Guárico y al suroeste del Estado Anzoátegui, Faja Petrolífera del Orinoco (Figura 2.1). Cuenta con una superficie aproximada de 11.791 Km<sup>2</sup>. La explotación se realiza en yacimientos arenosos Terciarios, localizado en la Formación Oficina.

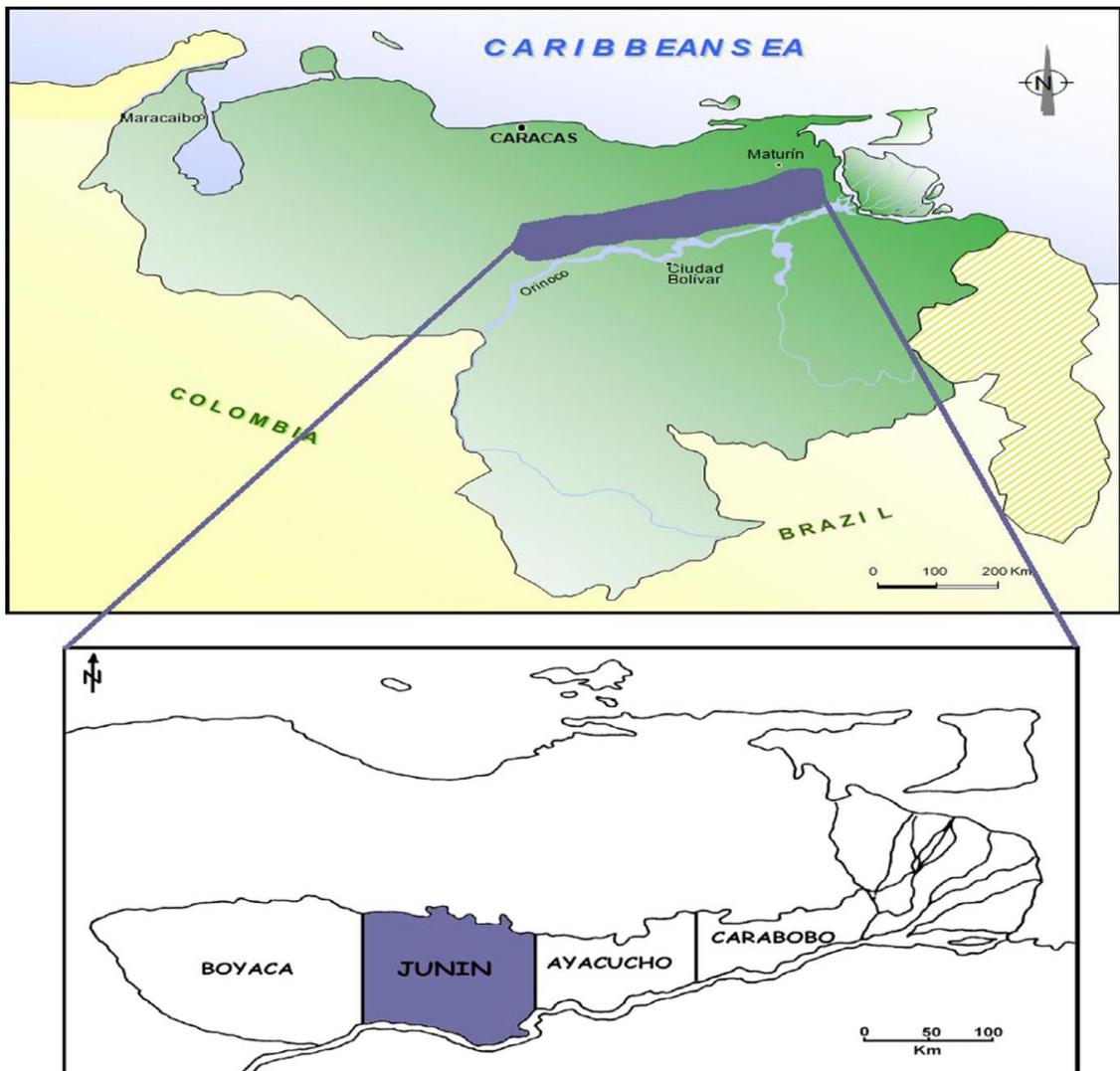


Fig. 2.1 Ubicación geográfica del bloque Junín en la Faja Petrolífera del Orinoco (López, 2014).

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. Generalidades**

En este apartado se presentan los fundamentos teóricos más relevantes relacionados con el tema de la geoquímica orgánica en la caracterización de crudos, así como también se presentará la información más relevante de los asfaltenos, derivados a partir de la bibliografía consultada. Se incluyen aspectos teóricos como la aplicación de herramientas tales como los biomarcadores para obtener información sobre el origen y madurez de la roca generadora de los crudos, procesos de alteración que ocurren en el yacimiento (con especial énfasis en la biodegradación) y las propiedades fisicoquímicas y estructuras propuestas para los asfaltenos.

La geoquímica como disciplina formal incluye mucho de la historia de la química y de la geología, pero como ciencia habla de la historia elemental en el planeta Tierra, únicamente pudo formarse una vez que se hizo real la noción del elemento químico, cuando se penetró la construcción atómica y en la configuración electrónica. La palabra geoquímica fue usada por primera vez por Schönbein en 1838, (Universidad de Basel, Suiza), quién consideraba ésta como el conjunto de conocimientos sobre los procesos químicos en la corteza terrestre (González, 2010).

La geoquímica es una especialidad de las ciencias naturales, que sobre la base de la geología y de la química estudia la composición y dinámica de los elementos químicos en la Tierra, determinando la abundancia absoluta y relativa, distribución y migración de los elementos entre las diferentes partes que conforman la Tierra (Hidrosfera, Atmósfera, Biosfera y Litósfera) utilizando como principales testimonios de las transformaciones los minerales y rocas componentes de la corteza terrestre, con el propósito de establecer leyes o principios en las cuales se basa tal distribución

(Marte, 2014). Los elementos geoquímicos son en una escala de mayor a menor abundancia: oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio.

### **2.1.1. Objetivo de la geoquímica**

- ❖ Determinar la abundancia absoluta y relativa de los elementos y sus especies.

### **2.1.2. Áreas de investigación de la geoquímica**

- ❖ Geoquímica de exploración mineral o prospección geoquímica.
- ❖ Geoquímica ambiental.
- ❖ Geoquímica de elementos trazas.
- ❖ Geoquímica de los isótopos.
- ❖ Biogeoquímica.
- ❖ Geoquímica orgánica.

A continuación se explicarán brevemente cada una de estas áreas, haciendo énfasis en la geoquímica orgánica, la cual es objeto de mi trabajo especial de grado.

- ❖ Geoquímica de exploración mineral o prospección geoquímica

Utiliza los principios de la distribución de los elementos químicos en la naturaleza en la búsqueda de indicaciones para la localización de depósitos minerales de valor económico (González, 2010). Gracias a su descubrimiento se realizaron análisis químicos de los minerales y rocas a bajo costo y con gran rapidez.

- ❖ Geoquímica ambiental

Estudia los efectos de los procesos químicos naturales o antrópicos (inducidos por el hombre) sobre el medioambiente. Estudia también las aguas superficiales de lagos y ríos y de aguas subterráneas, importante en la determinación de la calidad del agua para consumo humano y el estudio de los efectos nocivos para la salud humana de los residuos urbanos y los agentes defensivos agrícolas (Oyarzun et al., 2010).

- ❖ Geoquímica de elementos trazas

Ha sido de gran utilidad para entender la evolución de la tierra, puesto que una cantidad justa de lo que sabemos sobre el núcleo, el manto, y la corteza ha venido del

estudio de concentraciones de elementos en trazas. Un elemento traza se define como un elemento que está presente en una roca en concentraciones menores al 0.1% (1000 ppm); estos elementos son capaces de sustituir a los elementos mayores en los minerales formadores de roca. Un elemento en traza en un sistema no lo es en otro, y proporcionan una información geoquímica y geológica que no guarda proporción con su abundancia (Goldschmidt, 1937). Cabe destacar que cada elemento tiene propiedades químicas que son hasta cierto punto únicas, por lo tanto es única la información geoquímica contenida en la variación de la concentración de cada elemento.

#### ❖ Geoquímica de los isótopos

Es un aspecto de la geología basado en el estudio de las concentraciones relativas y absolutas de los elementos y de sus isótopos en la Tierra que, además, está dedicada al estudio de la variación de la composición isotópica en materiales naturales. Los isótopos son átomos del mismo elemento cuyos núcleos contienen un número idéntico de protones, pero distinto número de neutrones. Debido a esta ligera diferencia en la masa atómica, todos los isótopos de un determinado elemento químico presentan diferencias ligeras que marcan a cada uno con su propia y única firma isotópica (Parreño, 2011). Dado que casi todos los elementos naturales están presentes en alguna cantidad en todas las cosas, la geoquímica de isótopos es la herramienta ideal para la datación de muestras geológicas.

#### ❖ Biogeoquímica

Estudia la interacción entre los compuestos geoquímicos y los organismos vivos. Es necesaria para comprender el funcionamiento de los seres vivos, desde el nivel de organización celular hasta el ecosistema que conforman. Además, esta ciencia permite comprender el porqué de muchos de los problemas ambientales (cambio climático, destrucción de la capa de ozono, contaminación ambiental) y de procesos esenciales para la sociedad (producción de cultivos, reciclaje de residuos, depuración ambiental) (Huguet, 2005).

### ❖ Geoquímica orgánica

Estudia el origen, la abundancia, la transformación, la distribución, el movimiento y la acumulación de los componentes orgánicos (especies químicas) en la Tierra y su interacción con los organismos vivos y sus productos de degradación. Para restringir aún más este concepto y ubicarlo en el ámbito petrolero, utilizaremos el concepto de geoquímica del petróleo que expresó Hunt en 1995: “Aplicación de los principios químicos y geológicos al estudio del origen, abundancia, transformación, distribución, movimiento, acumulación y alteración del petróleo y del gas”. El concepto de Hunt indica que la geoquímica del petróleo es una ciencia multidisciplinaria donde sus principios se nutren de los establecidos en otras ciencias básicas. En la figura 2.2, se muestra la relación que muestra la geoquímica con otras ciencias.

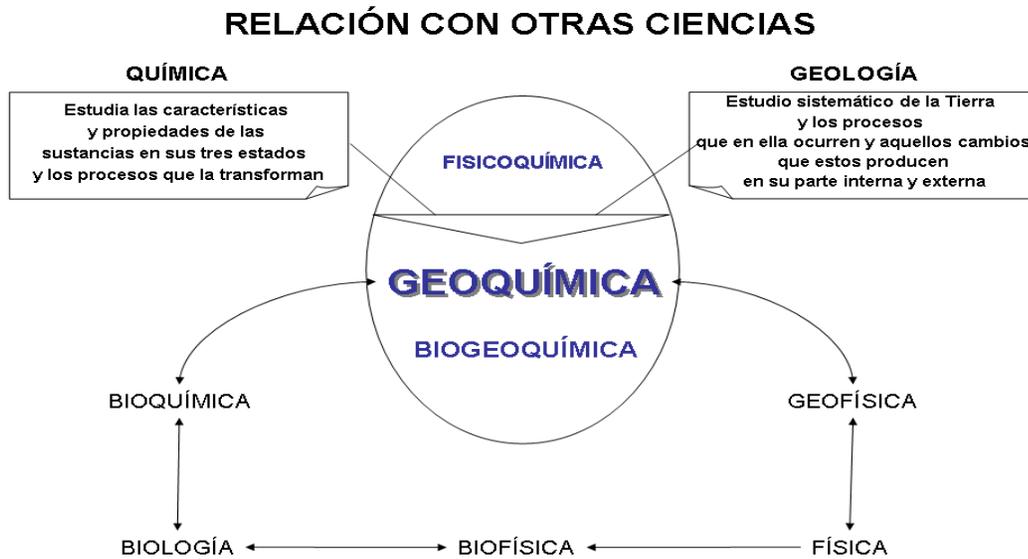


Fig. 2.2 Esquema básico de relación de la Geoquímica con otras ciencias (Hunt, 1995)

La geoquímica del petróleo ha estado mejorando la eficiencia de las operaciones de exploración y producción de los yacimientos, a través de la caracterización de los elementos y procesos que controlan la riqueza y distribución de las rocas generadoras de petróleo, lo que provee información valiosa para el modelado de cuencas y

sistemas petroleros (McCarthy et al., 2011). Muchos geólogos e ingenieros no han explotado esta disciplina en particular debido a la falta de entendimiento de la capacidad de la química analítica y orgánica. Además la geoquímica juega un rol importante en el entendimiento de la comunicación entre bloques fallados, la naturaleza de los fluidos del yacimiento, cuerpos bituminosos, depositación de parafinas y una esfera completa de problemas de producción relacionados (Madrid, 2016).

Todas las extensiones productivas (plays) de petróleo o gas provienen de rocas generadoras. La viabilidad de cada extensión productiva (convencional o no convencional, petrolífera o gasífera) depende de su roca generadora. Cabe destacar que sin esta fuente petrolífera, todos los demás componentes y procesos necesarios para explotar una extensión productiva se vuelven irrelevantes (McCarthy et al., 2011).

Una roca generadora puede definirse en sentido amplio como cualquier roca de grano fino, rica en materia orgánica, que puede generar petróleo dada una suficiente exposición al calor y a la presión. Su potencial para la generación de petróleo se relaciona directamente con su volumen, riqueza orgánica y madurez térmica. Siendo el volumen una función del espesor y la extensión areal, la riqueza se refiere a la cantidad y tipo de materia orgánica contenida en la roca, y la madurez térmica alude a la exposición de una roca generadora al calor con el tiempo. Además, es fundamental destacar que la transformación térmica de una materia orgánica es lo que hace que una roca madre genere petróleo (McCarthy et al., 2011).

Los mecanismos por los cuales se generan el petróleo y el gas, varían entre una cuenca y otra, y dependen de las facies sedimentarias, la historia de sepultamiento, la tectónica y otros procesos geológicos; no obstante, el modelo general es bastante directo (McCarthy et al., 2011). Luego de la depositación de los sedimentos ricos en contenido orgánico, los procesos microbianos convierten parte de la materia orgánica en gas metano biogénico. Las mayores profundidades de sepultamiento son

acompañadas por incrementos de la temperatura de acuerdo con el gradiente térmico de la cuenca, y este calor hace que la materia orgánica se convierta gradualmente en una materia orgánica insoluble denominada kerógeno.

A continuación, la tabla 2.1 muestra cómo se clasifica el kerógeno de acuerdo a su material fuente.

Tabla 2.1 Clasificación del kerógeno de acuerdo a su material fuente.

<b>Tipo de Kerógeno</b>	<b>Material Fuente</b>	<b>Ambiente de depositación general</b>
<b>I</b>	Principalmente material algal	Ambiente lacustre
<b>II</b>	Principalmente material planctónico, con cierto aporte de material algal	Ambiente marino
<b>III</b>	Principalmente plantas superiores	Ambiente terrestre
<b>IV</b>	Material oxidado retrabajado	Ambientes variados

La alteración del kerógeno continúa conforme el calor se incrementa; a su vez, estos cambios producen la liberación de los compuestos del petróleo que son generados sub-siguientemente. El calentamiento posterior convierte al kerógeno en bitumen, y petróleo. A medida que libera petróleo, el kerógeno se convierte más pobre en contenido de hidrogeno. El incremento de la madurez térmica también hace que los compuestos del petróleo inicialmente complejos experimenten un proceso de simplificación estructural; generalmente comienzan con petróleo, continúan con gas húmedo, y terminan con gas seco. Este modelo básico es esencial para uno de los conceptos más fundamentales de la exploración de los hidrocarburos, el sistema petrolero (McCarthy et al., 2011). En los sistemas petroleros convencionales, la roca sobrecarga sepulta a la roca madre hasta las profundidades donde se genera el petróleo. El petróleo originado por la roca térmicamente madura es expulsado hacia el interior de una capa productora porosa y permeable, y luego migra hacia una roca yacimiento en la que es atrapado estructural o estratigráficamente por debajo de un

sello impermeable. Sin embargo, los procesos necesarios de generación, expulsión, migración, y entrapamiento del petróleo no siempre llegan a su fin, como lo demuestra la abundancia de pozos secos perforados en trampas delineadas claramente.

Por otro lado, las extensiones productivas no convencionales, reflejadas en el auge de producción de gas de lutita, se fundamentan en sistemas petroleros en la que la roca madre también actúa como yacimiento y sello. El petróleo entrapado en este tipo de sistema petrolero autónomo no migra, sino que se permanece entrapado en los microporos y las fracturas de la roca madre de baja permeabilidad. Las lutitas petrolíferas (oil shales) constituyen a su vez otra variación de los recursos no convencionales, los operadores que explotan estas rocas madres deben aplicar calor para producir petróleo (McCarthy et al., 2011).

Es de vital importancia destacar que cuando los crudos son expulsados por la roca madre en diferentes etapas, ellos presentan propiedades físicas y moleculares diferentes. Normalmente, estas diferencias se mantienen en el tiempo y pueden conocerse cuando se realizan estudios de yacimientos a nivel de campos petrolíferos, a través de compuestos orgánicos (biomarcadores) cuyas estructuras químicas están relacionadas con las estructuras de las sustancias precursoras. Esta es la razón por la cual la geoquímica del petróleo ha tenido fundamentalmente fines de exploración a través de: la identificación de rocas con capacidad generadora de petróleo, la evolución de su madurez con el tiempo geológico y estimación de los volúmenes de petróleo generados, lo que provee información valiosa para el modelado de cuencas y sistemas petroleros. De esta forma, es posible evaluar las propiedades en general del crudo que depende de la naturaleza de la materia orgánica que le dio origen, su evolución térmica, el proceso de migración y las posibles alteraciones durante la post acumulación. Según Labayen et al., (2008) para aplicar estos métodos se requiere la perforación de pozos profundos y conocer en qué población y familia específica de petróleo se realizará el estudio.

Como los petróleos en un mismo campo, generalmente, tienen una historia geológica similar, las diferencias normalmente son muy pequeñas y, al estar relacionadas con la composición molecular, no son detectadas con las propiedades “promedio” comúnmente utilizadas, tales como, densidad, viscosidad y gravedad API. Por otro lado, la cromatografía de gases y el análisis SARA permiten reconocer pequeñas diferencias composicionales, lo que hace que sean herramientas analíticas muy útiles para diferenciar familias de petróleos determinadas por diferentes condiciones migratorias y de entrapamiento. Como resultado de estas aplicaciones se puede evaluar la continuidad de yacimientos, identificar problemas de producción en pozos y asignar las cantidades relativas producidas en intervalos específicos, como complemento de las herramientas tradicionales de la geología de yacimientos y de la ingeniería de producción (Madrid, 2016).

### **2.1.3. Clasificación de la geoquímica orgánica**

Se clasifica en:

#### **2.1.3.1. Geoquímica de exploración**

Investiga la presencia de hidrocarburos químicamente identificables y sus productos de alteración mediante correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, los cuales son indicadores del origen del crudo, y para la localización de acumulaciones de gas y petróleo (Schumacher et al., 2003).

Su rango de observación se extiende desde aquellos afloramientos de petróleo y/o gas de escala macroscópica (fácilmente visibles), hasta los de escala microscópica en los que es necesaria la identificación de huellas (biomarcadores) o rastros de hidrocarburos no visibles o inferirlos a través de la identificación de cambios en el suelo o en la superficie del terreno producidos por la presencia de hidrocarburos. Estos biomarcadores, conocidos también como marcadores biológicos, son compuestos orgánicos presentes en la materia orgánica de sedimentos, rocas o en crudos cuya estructura puede ser relacionada con un compuesto orgánico presente en organismos. Los organismos de origen corresponden a plantas superiores,

fitoplancton y zooplancton, animales o bacterias. Estos biomarcadores tienen una estructura parecida al precursor biológico que los genera (Peters et al., 2005), es por ello que su preservación depende de la estabilidad de la estructura del precursor biológico ante el ataque bacterial. Cabe destacar que estas moléculas representan una pequeña fracción en crudos y bitúmenes, y son de gran utilidad en las interpretaciones del origen de la materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez térmica de la roca generadora (Van Krevelen, 1984; Oung y Philp, 1994).

Como propuso Demaison (1984), el éxito de la exploración depende de tres factores independientes: la existencia de una trampa (estructura, almacén, sello), la acumulación de un volumen determinado de petróleo (roca fuente, maduración, migración, timing), y la preservación del petróleo almacenado (historia térmica, invasión por aguas meteóricas, etc). De modo que numerosos factores químicos y geológicos quedan implicados desde la sedimentación de la materia orgánica hasta producción de petróleo de un yacimiento.

Al mismo tiempo, otros aspectos directamente relacionados con el petróleo iban tomando cuerpo. Los primeros estudios del fenómeno de biodegradación de crudos en los yacimientos (Jobson et al., 1972; Connan, 1984), la alteración térmica, el lavado por aguas, los fenómenos de desasfaltados por un lado, y las correlaciones entre petróleos y roca generadora por otro lado, configuraban otra cara de la geoquímica orgánica aplicada a la exploración de los hidrocarburos.

En los últimos 10 años la geoquímica del petróleo se ha orientado hacia el campo de la producción. No obstante, teniendo en cuenta el precio del barril y el incremento de la demanda de crudo, es muy probable que la exploración viva un segundo impulso. Las áreas antiguamente desestimadas, bien por la talla de los yacimientos, bien por el coste de la producción, podrían de nuevo reimpulsar el interés de la geoquímica orgánica en la exploración.

### **2.1.3.2. Geoquímica de yacimientos**

Es una nueva división de la geoquímica del petróleo, que se ocupa de la delimitación areal y vertical de los yacimientos, las cuales son definidos sobre la base del reconocimiento de heterogeneidades moleculares presentes en el fluido (gases, crudo y aguas de formación), y pueden estar asociadas tanto a los pulsos de llenado de un yacimiento, como a los procesos de alteración posteriores a la acumulación. Los yacimientos son, frecuentemente, estructuras geológicas complejas en los que el petróleo almacenado puede distribuirse en distintos compartimientos inconexos, donde la llegada de fluidos puede provocar fenómenos tan distintos como la biodegradación o el desasfaltado. Los elementos físicos de detección de compartimientos de yacimientos Presión, Volumen y Temperatura (PVT), no alcanzan siempre a solucionar estos problemas y es ahí, donde la geoquímica adquiere un papel fundamental y necesario (La comunidad petrolera, 2017).

Una de las observaciones más sorprendentes de la geoquímica de yacimientos es que todos los fluidos (agua, gas, crudo) son composicionalmente heterogéneos, tanto en sentido vertical como lateral (Labayen et al., 2005). Mediante el análisis de estas heterogeneidades es posible entender los mecanismos de su migración y entrapamiento y utilizar este conocimiento para mejorar las estrategias de producción y desarrollo.

La geoquímica de yacimientos sustentada en las propuestas iniciales de Kauffman et al., (1990) parte de técnicas bien conocidas como la cromatografía de gases en crudo total, la cual permite obtener la distribución de componentes de cada muestra de acuerdo con el número de átomos de carbono y con las características estructurales de los compuestos, y se centra en las llamadas huellas digitales (fingerprints), los cuales benefician en procesos posteriores a la explotación del yacimiento, para facilitar su aceleración de producción en conjunto de más de un yacimiento a través de un pozo en común. En tales casos, los yacimientos se encuentran en la parte superior de uno al otro, y por lo tanto en un pozo pueden pasar a través de múltiples yacimientos. Antes del desarrollo de la tecnología de análisis fingerprint, la producción en conjunto no

era factible, lo que implicaba que cada nuevo pozo tenía como objetivo un solo yacimiento. El análisis fingerprint permite la producción de petróleo de múltiples capas o estratos, ya que identifica su contribución y su proporción, y de que posible fuente proviene. En la estimación del tamaño del yacimiento, los análisis fingerprint pueden ayudar a determinar si un yacimiento penetrado por un determinado pozo, es el mismo yacimiento que ha sido penetrado por otro pozo. El conocimiento acumulado de la aplicación de los análisis fingerprints ayuda a determinar la extensión en tamaño y el volumen de un yacimiento. En la figura 2.3, se muestra un cromatograma amplificado para una muestra de crudo donde se observa el cálculo de las relaciones para el análisis fingerprint.

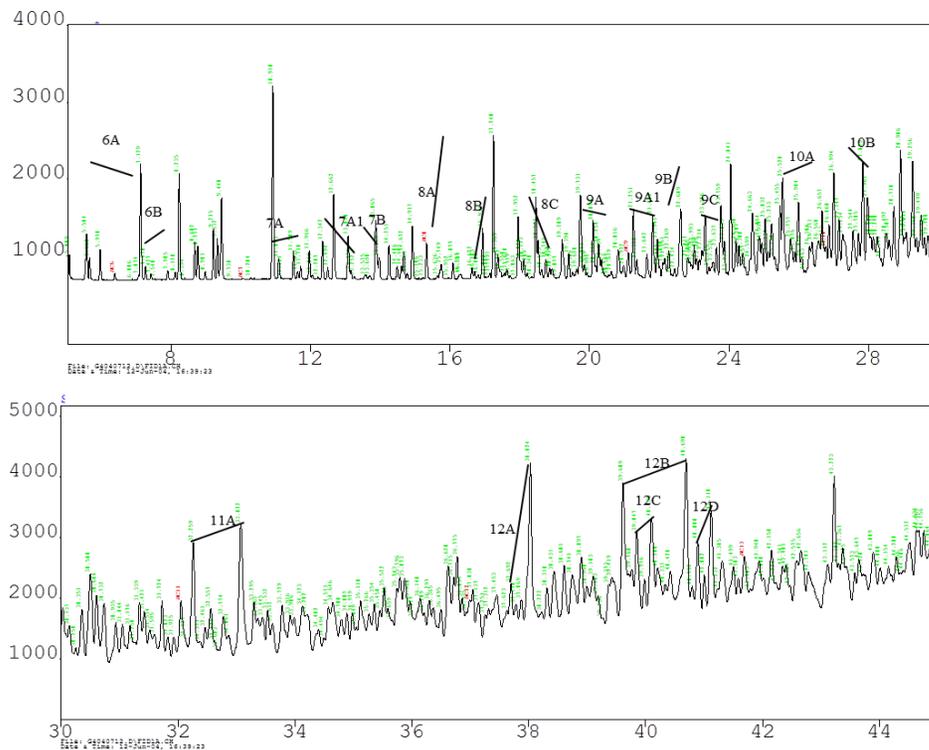


Fig. 2.3 Cromatograma Total amplificado para una muestra de crudo donde se observa el cálculo de las relaciones para el análisis fingerprint (PDVSA, 2004).

Por otra parte, la geoquímica de yacimientos con el análisis de los biomarcadores permite también determinar los niveles de alteración que hayan afectado a los crudos en los yacimientos como son los procesos post-generación como la biodegradación,

alterando a muchos crudos debido a la presencia de bacterias, principalmente aeróbicas. Las aguas meteóricas pueden transportar oxígeno disuelto y microorganismos hacia un yacimiento, y el contacto entre ambas fases permite el inicio de la alteración del crudo.

Por su lado, la precipitación de asfaltenos, uno de los problemas más comunes y que tanto daño han estado causando a los yacimientos, es un proceso mediante el cual los compuestos de este origen aparecen en fase insoluble, como resultado de las alteraciones ocurridas en las condiciones termodinámicas y operacionales del sistema, generando de esta forma la desestabilización del material asphalténico, que se manifiesta cuando las partículas de manera similar caen, rompen la emulsión, chocan y se agregan unas a otras. En esta etapa los flóculos se conservan suspendidos en el crudo sin generar inconvenientes. El aumento de los flóculos forma agregados (etapa de agregación) que pueden permanecer suspendidos y ser arrastrados por la corriente de fluido si su velocidad es alta. Finalmente la deposición ocurre cuando los asfaltenos se adhieren al medio poroso o a la tubería, ocasionando grandes problemas tales como: taponamiento del yacimiento y en la vecindad del pozo, taponamiento en la cara de formación, taponamiento de pozo y de la tubería de producción, formación de emulsiones estables, entre otros, que ponen en riesgo la producción de los pozos.

Con la finalidad de ampliar con más detalles, se presentará a continuación un soporte sobre biomarcadores y su aplicación en la caracterización de los crudos en los yacimientos.

## **2.2. Biomarcadores**

Los biomarcadores son compuestos orgánicos presentes en las geósferas, cuyas estructuras químicas están íntimamente relacionadas con las estructuras de las sustancias precursoras. Estas moléculas orgánicas complejas corresponden a productos naturales específicos constituidos por carbono, hidrogeno y otros elementos (O, S, N). Están presentes en extractos orgánicos obtenidos de sedimentos, rocas y crudos, y tienen una estructura similar al precursor biológico respectivo

(Peters et al., 2005). La estructura orgánica de un biomarcador debe ser lo suficientemente estable para permanecer con pocos cambios durante las etapas de maduración de la materia orgánica (diagénesis y catagénesis), y además mantenerse a través de las transformaciones en el tiempo geológico que dan origen a la formación de los combustibles fósiles. Cabe destacar que para estudios geológicos y ambientales, los biomarcadores más utilizados corresponden a compuestos con un alto grado de especificidad taxonómica y alto potencial de preservación, es decir, tienen un número limitado de fuentes bien definidas y son recalcitrantes a los cambios por actividad biológica, física o química (Brocks y Summons, 2003). Así mismo, son producto de procesos químicos de distinta naturaleza (oxidación, reducción, hidrólisis, descarboxilación), que son desencadenados en los ambientes de sedimentación como consecuencia de la cantidad de oxígeno disuelto que se encuentra en las aguas, o en las aguas intersticiales de los poros de los sedimentos (López, 2013). En la figura 2.4, se observa un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos.

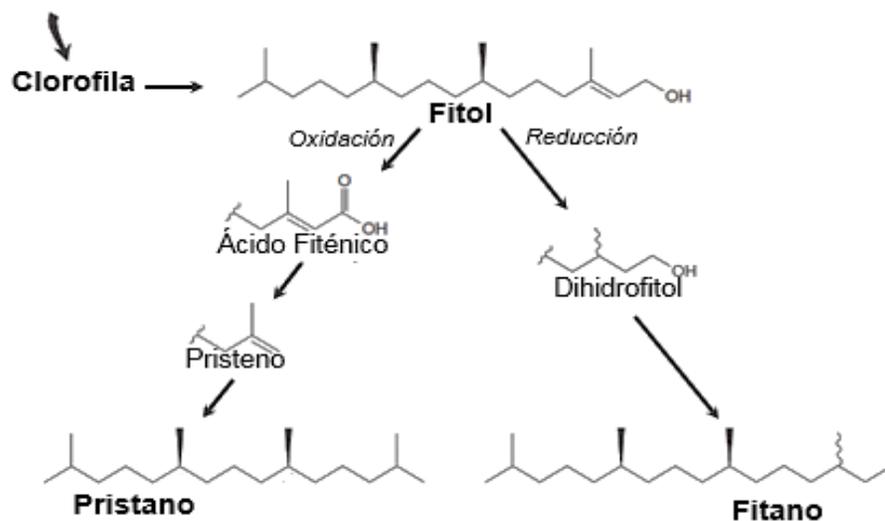


Fig. 2.4 Un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos (modificado de Killops y Killops, 2005).

En la tabla 2.2, se refleja cómo se clasifican los ambientes de sedimentación de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en las aguas.

Tabla 2.2 Clasificación de los ambientes de sedimentación de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto en las aguas (Hunt, 1995).

Concentración de oxígeno (mL O <sub>2</sub> /L H <sub>2</sub> O)	Ambiente de sedimentación
2 a 8	Óxico
0.2 a 2	Disóxico
0 a 0.2	Subóxico
0 Presencia de H <sub>2</sub> S	Anóxico
H <sub>2</sub> S libre	Anóxico euxínico

Según la estructura química de los biomarcadores, existen dos grandes grupos: alifáticos y aromáticos, dentro de los cuales hay posteriores clasificaciones de acuerdo a la secuencia estructural representada en la figura 2.5. Además existe un tercer grupo de biomarcadores, los cuales corresponden a compuestos aromáticos, para cuyas estructuras no hay suficiente evidencias de su origen, a partir de un producto natural precursor. Este último grupo se clasifica como marcadores aromáticos (López, 2013).

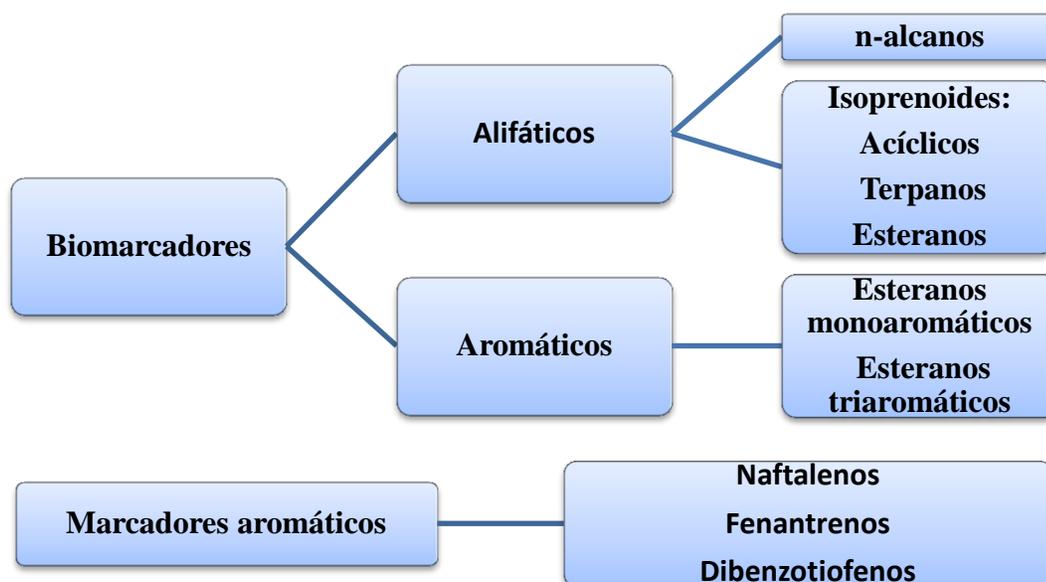


Fig. 2.5 Clasificación de los biomarcadores y marcadores aromáticos (López, 2013).

Los biomarcadores se encuentran en el bitumen enlazados químicamente al kerógeno en la roca generadora de petróleo y en el crudo que ha migrado desde la roca madre de grano fino hasta la roca yacimiento (Peters et al., 2005). No obstante, la concentración de los biomarcadores en el crudo es baja (usualmente menor a 1% en peso) y, además, decrece con el avance de la madurez térmica (Figura 2.6). En este sentido, un crudo con alto grado de madurez representa un desafío analítico particular con concentraciones de biomarcadores aún más bajas (Killops y Killops, 2005; López, 2013).

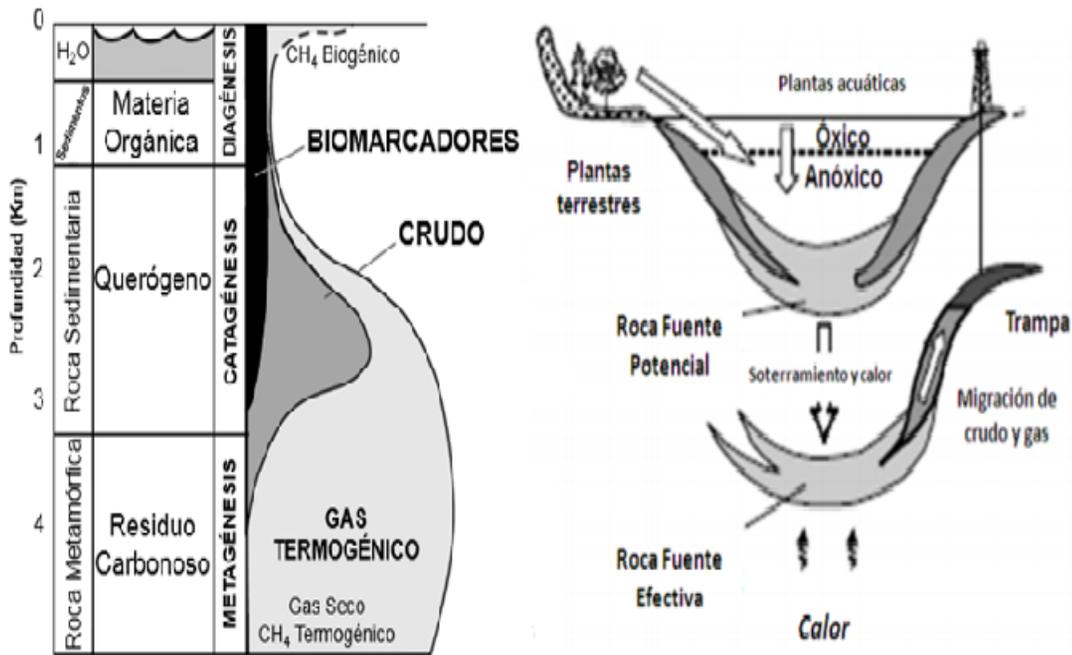


Fig. 2.6 Evolución general de la materia orgánica durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis (modificado Peters et al, 2005).

Por otro lado, la concentración de biomarcadores (% m/m) en los crudos varía dependiendo del tipo de cada uno de ellos, desde 16 a 0.01, *n*-alcanos y esteranos triaromáticos, progresivamente (Hunt, 1995). Como consecuencia de lo anteriormente mencionado, estos compuestos se identifican comúnmente a través de analizadores de masas rápidos y altamente sensibles, como los equipos de cromatografía de gases acoplados a espectrometría de masas (GC-MS). A partir de éste análisis se obtienen distribuciones denominadas fragmentogramas o cromatogramas de masas, con

relaciones de masa/carga ( $m/z$ ) específicas como se muestra en la figura 2.7 (López, 2013).

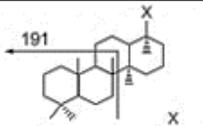
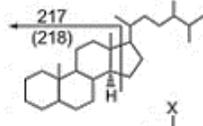
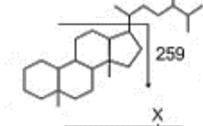
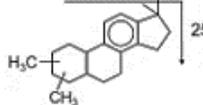
Biomarcador	$m/z$	Fragmentograma de identificación
Terpanos	191	
Esteranos	217, 218	
Diasteranos	259	
Esteranos monoaromáticos	253	

Fig. 2.7 Ejemplos de fragmentogramas típicos utilizados en la identificación de biomarcadores (modificado de Peters et al., 2005).

La Tabla 2.3 presenta una serie de biomarcadores y marcadores aromáticos, junto a las relaciones  $m/z$  comúnmente utilizadas para su identificación.

Tabla 2.3 Fragmentogramas de espectroscopia de masas utilizados para su identificación biomarcadores y marcadores aromáticos (López, 2013)

<b>Grupo</b>	<b>Biomarcador</b>	<b>m/z</b>
Acíclicos	n-alcanos, isoprenoides	99, 113
Cíclicos	Terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos	191
	25-norhopanos	
	Esteranos	177
	Diasteranos	217, 218 259
Aromáticos	Esteranos monoaromáticos	253
	Esteranos triaromáticos	231
	Fenantreno	178
	Naftaleno	128
	Metilnaftalenos	142
	Dimelnaftalenos	156
	Trimetilnaftalenos	170
	Metilfenantrenos	192
	Dibenzotiofeno	184
	Metildibenzotiofenos	198

### 2.2.1. Aplicaciones de los biomarcadores

Los biomarcadores tienen diversas aplicaciones en la geoquímica del Petróleo. Son utilizados en la determinación de parámetros que infieren el origen, la fuente del ambiente de sedimentación y litología de la roca madre, así como su madurez térmica. En la geoquímica de exploración permite realizar correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre. A partir del análisis en crudos se pueden inferir las características de la roca madre, y determinar el nivel de alteración como la biodegradación de los crudos. Por otro lado, en la geoquímica de yacimientos permite obtener información sobre la continuidad de los yacimientos y características de los crudos que se encuentran en diferentes yacimientos durante la producción conjunta (López, 2013). En la tabla 2.4, se ven reflejados los parámetros identificados a partir de los biomarcadores.

Tabla 2.4 Parámetros identificados a partir de biomarcadores (López, 2013).

Parámetro	Interpretación
Origen de la materia orgánica	Marina, lacustre, terrestre, mixta.
Ambiente de sedimentación	Marina, lacustre, fluvio-deltaico
Litología de la roca generadora	Carbonatos, lutitas, margas
Condiciones paleoambientales de sedimentación	Salinidad (dulce, salino, hipersalino), condiciones redox (subóxico, disóxico, anóxico, euxínico)
Edad de la roca generadora	Jurásico, Cretácico, Terciario
Madurez térmica de la materia orgánica	Inmadura (diagénesis), madura (catagénesis), sobremadura (metagénesis)
Migración	Efecto de la migración en la composición de los biomarcadores
Biodegradación	Efecto de la biodegradación en la concentración y composición de los biomarcadores

A continuación se enfatizará en los tipos de biomarcadores, como fueron clasificados anteriormente en la figura 2.5.

### 2.2.2. Biomarcadores saturados

Son utilizados en bitúmenes y crudos como indicadores de la fuente de la materia orgánica, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez térmica de la roca generadora. Es importante destacar que se trabaja con las áreas de las señales, las cuales son proporcionales a las concentraciones de los compuestos. A continuación se describen algunas aplicaciones de estos compuestos.

#### ❖ *n*-alcanos

Se encuentran en la fracción de hidrocarburos saturados de bitúmenes y crudos, y son analizados por cromatografía de gases con detector FID o cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (con los picos patrón de los iones  $m/z = 99$  y  $113$ ). Se identifican y se obtiene su concentración en esta fracción de hidrocarburos a partir del uso de concentraciones conocidas. De acuerdo a su patrón de distribución se puede inferir el tipo de materia orgánica, lo cual se basa en la abundancia relativa de los *n*-alcanos de baja masa molecular (<*n*-C<sub>25</sub>) respecto a los de alta masa molecular

(>C<sub>25</sub>) (López, 2013). Esto se calcula a través de una relación llamada TAR que significa Terrigenous/Aquatic Ratio, la cual se basa en la abundancia relativa de *n*-alcanos de número de carbono impar entre n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> y n-C<sub>31</sub> resultantes de ambientes terrestres y n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>17</sub> y n-C<sub>19</sub>, provenientes de ambientes acuáticos, donde n-C<sub>17</sub>, se origina de la contribución de materia orgánica de las algas. La relación TAR (Ec. 1) en secuencias sedimentarias de ambientes actuales puede ser muy útil para inferir variaciones de aporte de materia orgánica de origen terrestre o marina. Altos valores de esta relación indican incrementos en el aporte de materia orgánica terrestre respecto a la marina (Bourbonniere y Meyers, 1996).

Por otro lado, con el avance de la madurez térmica de la roca generadora, ocurre la generación de *n*-alcanos, lo que puede borrar los patrones de distribución heredados de la materia orgánica proveniente de los organismos, es por ello que no se recomienda su aplicación en la interpretación de la fuente de la materia orgánica para bitúmenes o crudos. En la tabla 2.5 se presentan algunas relaciones utilizadas para el cálculo de fuente y madurez basadas en *n*-alcanos.

Tabla 2.5 Relaciones utilizadas para el cálculo de fuente y madurez basadas en *n*-alcanos (López, 2013).

Nombre de la relación	Ecuación
Relación fuente terrestre/acuática TAR	$TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (1)
Índice preferencial de carbono CPI	$CPI = (1/2) \sum [(C_{25} - C_{33}) / (C_{24} - C_{32}) + (C_{25} - C_{33}) / (C_{26} - C_{34})]$ (2)
Predominancia par-impar OEP	$OEP = [C_{27} + 6(C_{29} + C_{31}) / 4(C_{28} + C_{30})]$ (3)

#### Referencias:

- (1) Bourbonniere y Meyers, 1996.
- (2) Bray y Evans, 1961; Philippi, 1965; Peters, et al., 2005.
- (3) Scalan y Smith, 1970; Peters et al., 2005.

Las relaciones de abundancia de *n*-alcanos de número par o impar del bitumen o crudos, pueden ser utilizadas como indicadores de la madurez térmica. Estas relaciones consideran que una roca generadora es térmicamente madura cuando ha generado suficientes hidrocarburos para cambiar la relación impar/par de los *n*-alcanos heredados de los organismos vivos o de las condiciones redox del ambiente de sedimentación (López, 2013). Tanto para CPI como para OEP, se establece que:

- I. Valores  $\gg 1$  (predominancia impar) o  $\ll 1$  (predominancia par) indican baja madurez térmica.
- II. Valores de 1 sugieren pero no dan certeza, que el crudo o bitumen sea maduro.
- III. Valores  $< 1$  típico de crudos o bitúmenes de rocas carbonáticas o de ambientes hipersalinos.

Es importante resaltar que en los crudos, la biodegradación produce una alteración de los *n*-alcanos borrando los patrones de distribución que permiten determinar la fuente de la materia orgánica, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez térmica alcanzada por la roca generadora (López, 2013). En la figura 2.8, se puede observar la típica distribución de los *n*-alcanos en la fracción de los hidrocarburos saturados de dos muestras de crudos biodegradados.

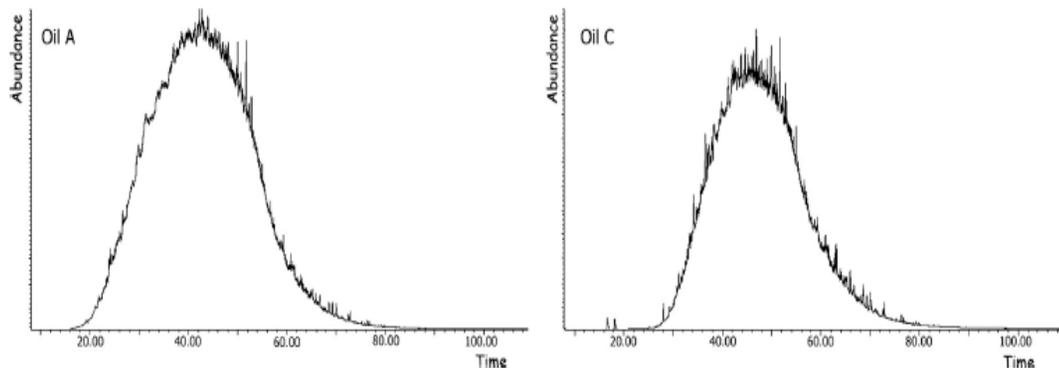


Fig. 2.8 Patrón de distribución de los *n*-alcanos en la fracción de hidrocarburos saturados de dos muestras de crudos biodegradados en el bloque Junín (López, 2014)

#### ❖ Isoprenoides acíclicos

Los isoprenoides acíclicos más abundantes en crudos y bitúmenes son pristano y fitano. Son analizados por cromatografía de gases con detector FID o cromatografía de gases acoplados a espectrometría de masas (con los picos patrón a  $m/z = 99, 113$  o  $183$ ). La abundancia relativa de estos compuestos se utiliza como indicadora de las condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca generadora. En condiciones subóxicas o disóxicas promueven la conversión de pristano a través de la secuencia: oxidación del fitol a ácido fiténico, descarboxilación a pristeno y reducción a pristano. Por otro lado, en condiciones anóxicas ocurre la conversión del fitol a dihidrofitol y posteriormente, a fitano. Es por lo anteriormente mencionado que la abundancia relativa de pristano y fitano, medida a través de la relación pristano/fitano (P/F), se usa como indicadora de las condiciones redox del ambiente de sedimentación (Didyk et al., 1978; Ten Haven et al., 1987). Se considera que  $P/F < 1$  es característico de roca generadora sedimentadas en condiciones anóxicas,  $P/F > 1$  de roca generadora sedimentadas en condiciones subóxicas a disóxicas,  $P/F > 3$  de materia orgánica de origen terrestre, sedimentadas en condiciones óxicas y  $P/F < 0.8$  de materia orgánica sedimentada en condiciones anóxicas en ambientes carbonáticos o hipersalinos (Peters et al., 2005).

Vale la pena destacar que pristano ( $P/n-C_{17}$ ) y fitano ( $F/n-C_{18}$ ), en crudos y bitúmenes, muestran una disminución con el aumento de la madurez debido a la generación de los *n-alcános* durante la maduración térmica del kerógeno (Tissot y Welte, 1984). Es por ello que, ambas relaciones deben incrementar con la madurez y pueden indicar diferencias de madurez relativa entre bitúmenes y crudos. Por otro lado, del análisis de la fracción de hidrocarburos saturados en bitúmenes y crudos, la representación gráfica de pristano y fitano, se utiliza para identificar características de la roca generadora, tales como: ambiente de sedimentación (marino, terrestre), tipo de materia orgánica, condiciones redox del ambiente de sedimentación (disóxico, anóxico, subóxico, anóxico euxínico), madurez (madura, sobremadura) y alteración en el yacimiento (biodegradación) (López, 2013). En la figura 2.9, se puede observar

el patrón de distribución de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos para unas muestras de crudos.

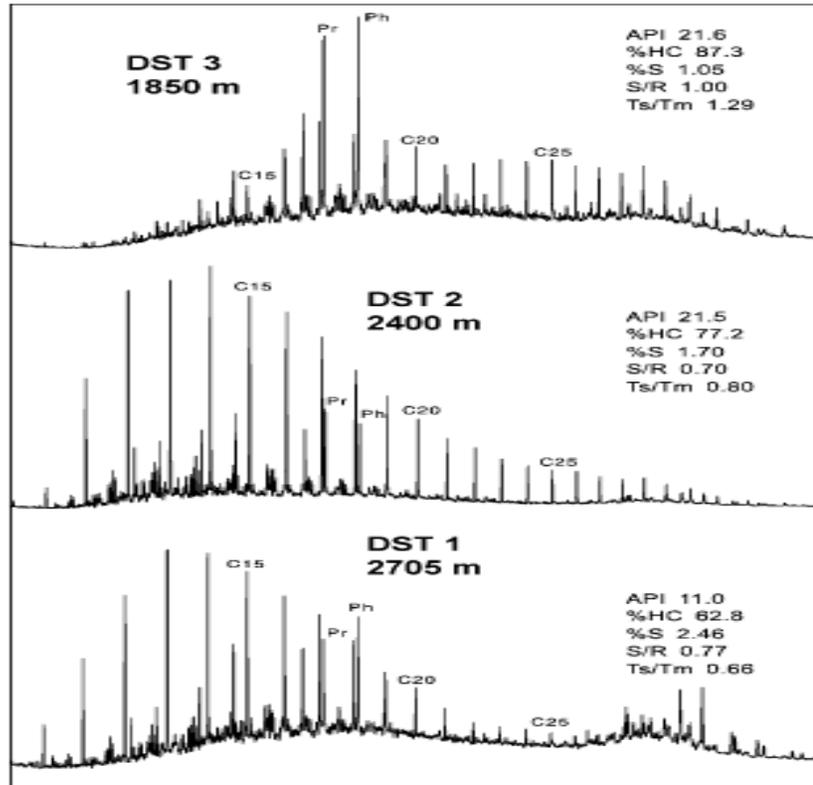


Fig. 2.9 Distribución de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos para unas muestras de crudos biodegradadas en la cuenca de Jeanne d'Arc ubicada en Canadá (Peters y Fowler, 2001).

Por otro lado, es importante resaltar la existencia un gráfico representado en la figura 2.10, de  $Pr/n-C_{17}$  vs.  $Ph/n-C_{18}$ , el cual permite clasificar crudos por su origen, incluyendo el carácter óxido-reductor de su paleoambiente deposicional.

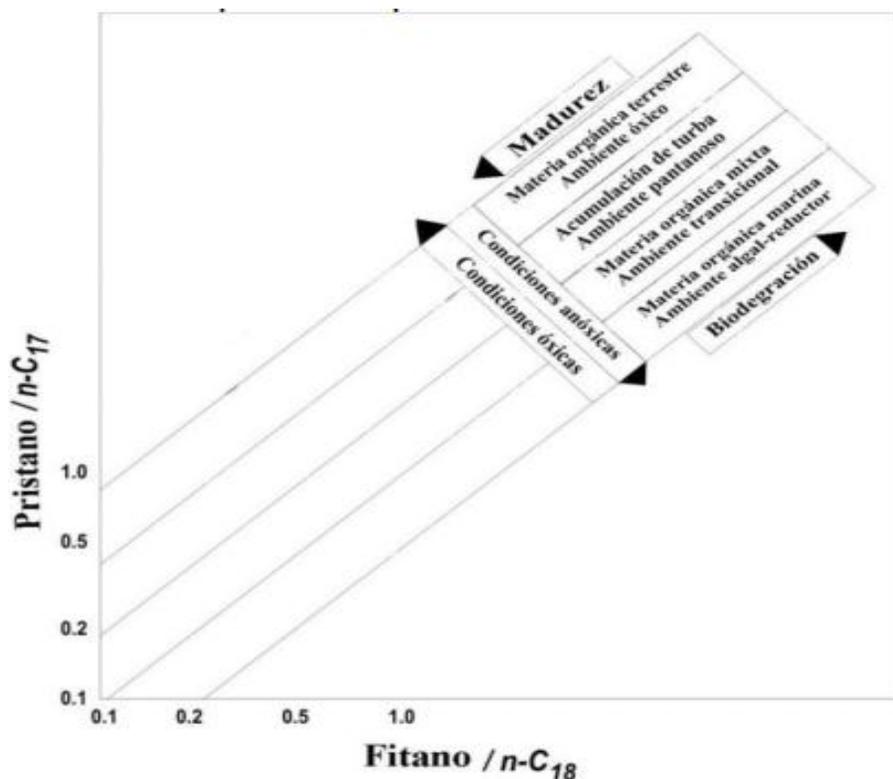


Fig. 2.10 Gráfico pristano/heptadecano vs fitano/octadecano (Connan y Cassau, 1980; Peters et al., 1999; Gürgey, 2003).

#### ❖ Terpanos

Se ven representados en bitúmenes y crudos como moléculas que se originan de los terpenoides, los cuales a su vez son los productos naturales más abundantes en bacterias (procariotas) y en plantas, son poli-isoprenoides, constituidos por múltiples unidades de hidrocarburos de cinco átomos de carbono denominados isoprenos, y comprenden un gran grupo de metabolitos (Simoneit et al., 1985). Son analizados por cromatografía de masas mediante las señales obtenidas a  $m/z = 191$ . La nomenclatura utilizada para identificar el número de carbono de los terpanos se indica como subíndice de una C seguido por un guion (-), y un número que indica cuantos ciclos hay, por ejemplo: C<sub>23-2</sub> significa que el terpano tiene 23 átomos de carbono y 3 anillos. La identificación y concentración de estos compuestos se obtiene a través del uso de patrones en la comparación de sus espectros de masas o, con el uso de un

patrón interno, que usualmente es el  $\beta$ -colano (López, 2013). En la tabla 2.6 se pueden observar cómo se identifican los terpanos en el cromatograma  $m/z = 191$ .

Tabla 2.6 Identificación de las señales correspondientes a los terpanos en el cromatograma de masas  $m/z = 191$  (López, 2013).

Biomarcador	Nomenclatura y/o Identificación
Terpanos Tricíclicos	$C_{19-3}$ $C_{20-3}$ $C_{21-3}$ $C_{23-3}$ $C_{24-3}$ $C_{25-3}$
Terpanos Tetracíclicos	$C_{24-4}$
Terpanos Tricíclicos	$C_{26-3}$ (22R) $C_{26-3}$ (22S) $C_{28-3}$ (22R) $C_{28-3}$ (22S) $C_{29-3}$ (22R) $C_{29-3}$ (22R) $C_{30-3}$ (22R) $C_{20-3}$ (22R)
Terpanos Pentacíclicos	Tm: $C_{27}$ 18 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorneohopano Ts: $C_{27}$ 18 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorhopano $C_{28}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -28,30-Bisnorhopano $C_{29}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -30-Norhopano $C_{30}$ 18 $\alpha$ -(H)-Oleanano $C_{30}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopano $C_{30}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Moretano $C_{31}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Homohopano (22S) $C_{31}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Homohopano (22R) $C_{30}$ Gammacerano $C_{32}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Bishomohopano (22S) $C_{32}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Bishomohopano (22R) $C_{33}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Trishomohopano (22S) $C_{33}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Trishomohopano (22R) $C_{34}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Tetrahomohopano (22S) $C_{34}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Tetrahomohopano (22R) $C_{35}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Pentahomohopano (22S) $C_{35}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Pentahomohopano (22R)

- ❖ Terpanos tricíclicos: abundan en crudos y extractos de rocas de origen marino o lacustrino (Alberdi et al., 2001), y por ellos se utilizan para identificar fuentes marinas o lacustres en bitúmenes y crudos. La señal más abundante en el cromatograma de masas ( $m/z = 191$ ) es el fragmento del tricíclico  $C_{23-3}$ , el cual siempre está presente en crudos y bitúmenes de origen marino, y por el contrario no se observa en crudos y bitúmenes de origen terrestre. La relación  $C_{26-3}/C_{25-3}$  permite diferenciar la materia orgánica marina de la lacustre (Peters et al., 2005). De igual manera, las representaciones gráficas de las relaciones entre los terpanos tricíclicos  $C_{24-3}/C_{25-3}$  vs  $C_{22-3}/C_{21-3}$ , puede utilizarse para distinguir crudos generados de rocas fuentes de diferentes litologías (carbonatos, evaporitas, margas, lutitas, etc). La concentración de estos compuestos se incrementa con la madurez, por la pérdida o rompimiento del enlace entre los terpanos tricíclicos con el kerógeno o los asfaltenos, es por ello que pueden utilizarse para comparar la madurez en bitúmenes o crudos. Así mismo, en comparación a otros terpanos, pueden utilizarse en estudios de crudos biodegradados puesto que presentan una alta resistencia a la biodegradación (López, 2013).
- ❖ Terpanos tetracíclicos: abundan en ambientes de sedimentación evaporíticos o carbonáticos. Se presentan en la serie del  $C_{24}$  a  $C_{27}$  ( $m/z = 191$ ), y la señal del terpano tetracíclico de átomos de carbono ( $C_{24-4}$ ) es la de mayor abundancia. Su concentración se incrementa con la madurez al igual que los terpanos tricíclicos (Peters et al., 2005). Es altamente resistente a la biodegradación, por lo que también pueden ser utilizados en crudos biodegradados, y se han asociado a crudos de origen terrestre.
- ❖ Terpanos Pentacíclicos: estos compuestos ( $C_{30}$ ) junto a los nor-terpananos ( $C_{28}$ ,  $C_{29}$ ), y los homoterpanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) se utilizan para identificar la fuente de la materia orgánica, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez. Dentro de estos compuestos, se encuentran dos series diferenciadas por el número átomos de carbono del anillo E. Aquellos con un anillo de cinco miembros, son representados por hopanos y moretanos, y los

que tienen el anillo E de seis miembros que se tipifican con los oleananos y gammaceranos. Un factor a tener en cuenta es la estereoquímica de las moléculas, ya que de ella depende la estabilidad térmica de los isómeros, y por consiguiente permite que dichos compuestos se han utilizados para inferir la madurez térmica alcanzada por la roca generadora, basados principalmente en relaciones entre los isómeros (López, 2013).

Para representar lo anteriormente mencionado de los terpanos se presentan la figura 2.11, donde se puede observar una clara distribución de los mismos en la fracción de los hidrocarburos saturados, y la figura 2.12, donde se ve reflejada una comparación en la distribución de los hopanos de dos arenas (D y H).

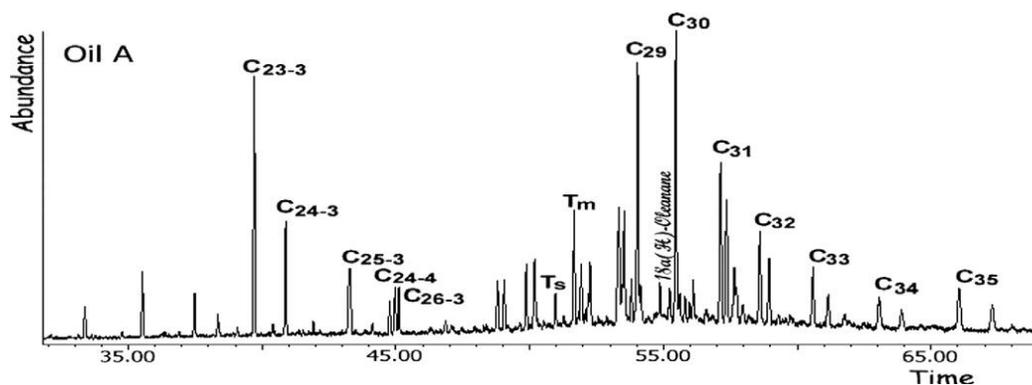


Fig. 2.11 Patrón de distribución de los terpanos ( $m/z = 191$ ) en los hidrocarburos saturados de una muestra de crudo biodegradada en el bloque Junín (López, 2014).

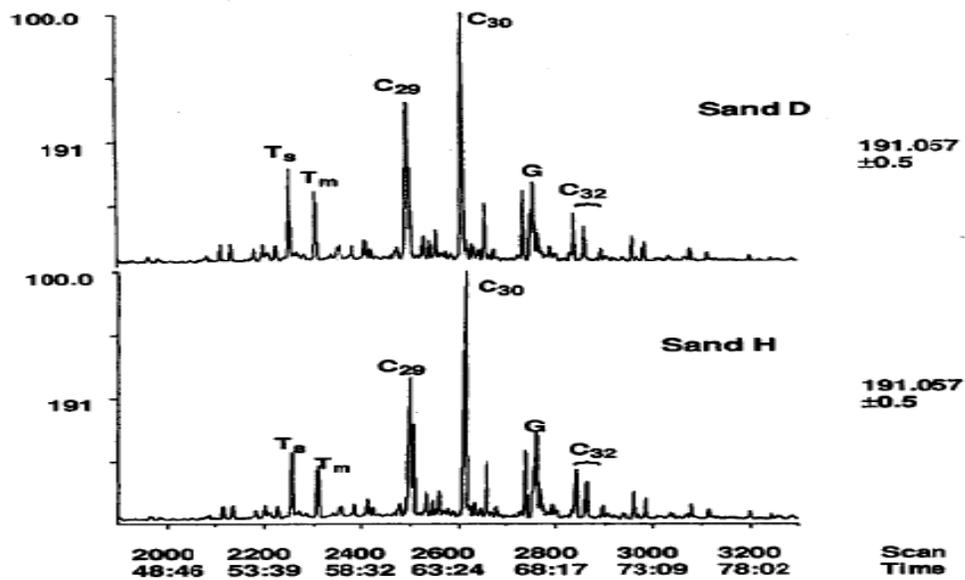


Fig. 2.12 Comparación en el patrón de distribución de los hopanos de dos arenas (D y H) en el campo Unity ubicado en Sudan (Moldowan et al., 1994)

#### ❖ Esteranos

Los esteroides son compuestos que se originan a partir de la ciclación del escualeno con la formación de estructuras tetracíclicas (triterpenos tetracíclicos). El esteroide más importante es el colesterol. Cabe destacar que los esteroides son transformados a esteranos por saturación de los dobles enlaces y pérdida de los grupos hidroxilo durante la diagénesis y catagénesis de la materia orgánica (Seifer y Moldowan, 1981). Aunque los esteranos son biogénicamente relacionados con los terpanos, se consideran otro grupo adicional por sus diferentes características estructurales (López, 2013).

Los esteranos más importantes en la geoquímica del petróleo contienen 27, 28 y 29 átomos de carbono; C<sub>27</sub>, y C<sub>28</sub> indican materia orgánica de origen marino, y por su parte el C<sub>29</sub> indica materia orgánica de origen terrestre. No obstante, en ambientes marinos, cuando hay presencia de algas marrones, el C<sub>29</sub> puede ser el esteroide más abundante, y es por consiguiente que el esteroide más abundante sería el C<sub>29</sub>, y no puede interpretarse como indicador de materia orgánica de origen terrestre solamente

(Moldowan et al., 1985). Esto lo podemos observar en el diagrama (Figura 2.13) propuesto por Hunt (1995), indicando los diferentes ambientes sedimentarios.

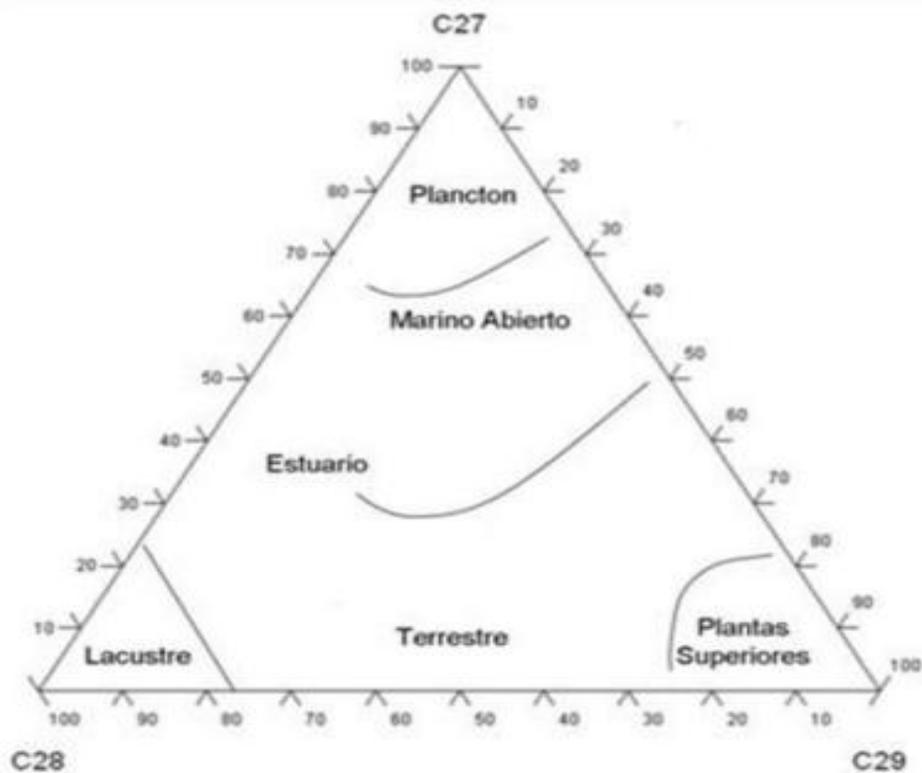


Fig. 2.13 Diagrama ternario de esteranos regulares C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub> (Hunt, 1995).

Por otro lado, los esteranos que logran mantener el mismo esqueleto que sus precursores se les denomina esteranos regulares, y presentan grupos metilos en C<sub>10</sub> y C<sub>13</sub>, mientras que los provenientes de la diagénesis presentan los grupos metilos en C<sub>5</sub> y C<sub>14</sub>, y se les denomina esteranos rearrreglados o diasteranos. Es importante mencionar que estos compuestos son utilizados para determinar la fuente de la materia orgánica, tipo de roca generadora (facies orgánicas y litológicas) y madurez (Seifer y Moldowan, 1981), lo que permiten que sean ampliamente utilizados en correlaciones crudo-crudo y crudo-roca generadora. En la tabla 2.7 se pueden observar cómo se identifican los esteranos en el cromatograma  $m/z = 218$ .

Tabla 2.7 Identificación de las señales correspondientes a los esteranos en el cromatograma de masas  $m/z = 218$  (López, 2013).

<b>Biomarcador</b>	<b>Nomenclatura y/o Identificación</b>
Esteranos Regulares	<p> <math>C_{21}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math>  <math>C_{21}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math>  <math>C_{22}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math>  <math>C_{22}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math>  <math>C_{27}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math> (20S)  <math>C_{27}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math> (20R)  <math>C_{28}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math> (20S)  <math>C_{28}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math> (20R)  <math>C_{29}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math> (20S)  <math>C_{29}5\alpha, 14\alpha, 17\alpha</math> (20R)                 </p>
$\alpha\beta$ -Esteranos	<p> <math>C_{27}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math> (20R)  <math>C_{27}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math> (20S)  <math>C_{28}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math> (20R)  <math>C_{28}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math> (20S)  <math>C_{29}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math> (20R)  <math>C_{29}5\alpha, 14\beta, 17\beta</math> (20S)                 </p>
Diasteranos	<p> <math>C_{27}13\beta, 17\alpha</math> (20S)  <math>C_{27}13\beta, 17\alpha</math> (20R)  <math>C_{27}13\alpha, 17\beta</math> (20S)  <math>C_{27}13\alpha, 17\beta</math> (20R)  <math>C_{28}13\beta, 17\alpha</math> (20S)  <math>C_{28}13\beta, 17\alpha</math> (20R)                 </p>

Para representar lo anteriormente mencionado de los esteranos se presenta la figura 2.14, donde se puede observar una clara distribución de estos en la fracción de los hidrocarburos saturados, y la figura 2.15, donde se ve reflejada una comparación en la distribución de los mismos de dos arenas (D y H).

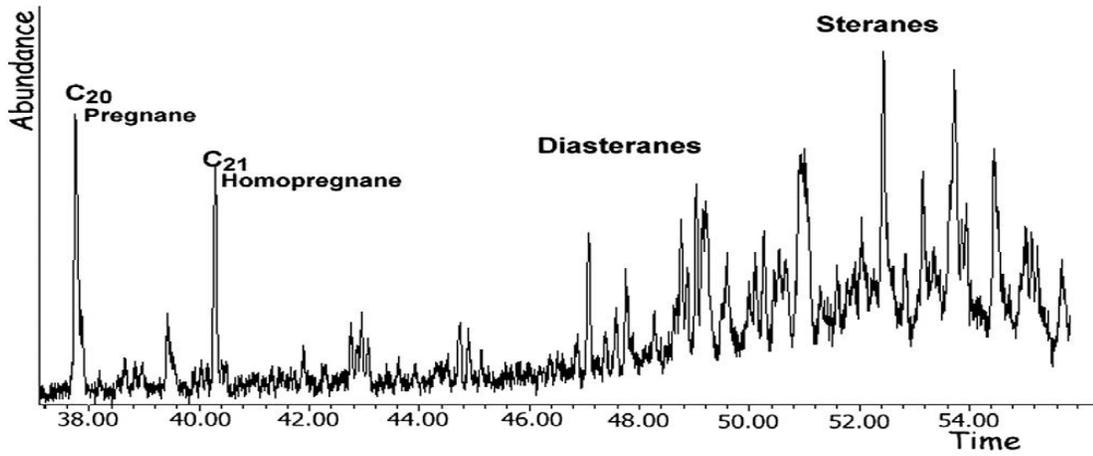


Fig. 2.14 Patrón de distribución de los esteranos ( $m/z = 217$ ) en los hidrocarburos saturados de una muestra de crudo biodegradada en el bloque Junín (López, 2014).

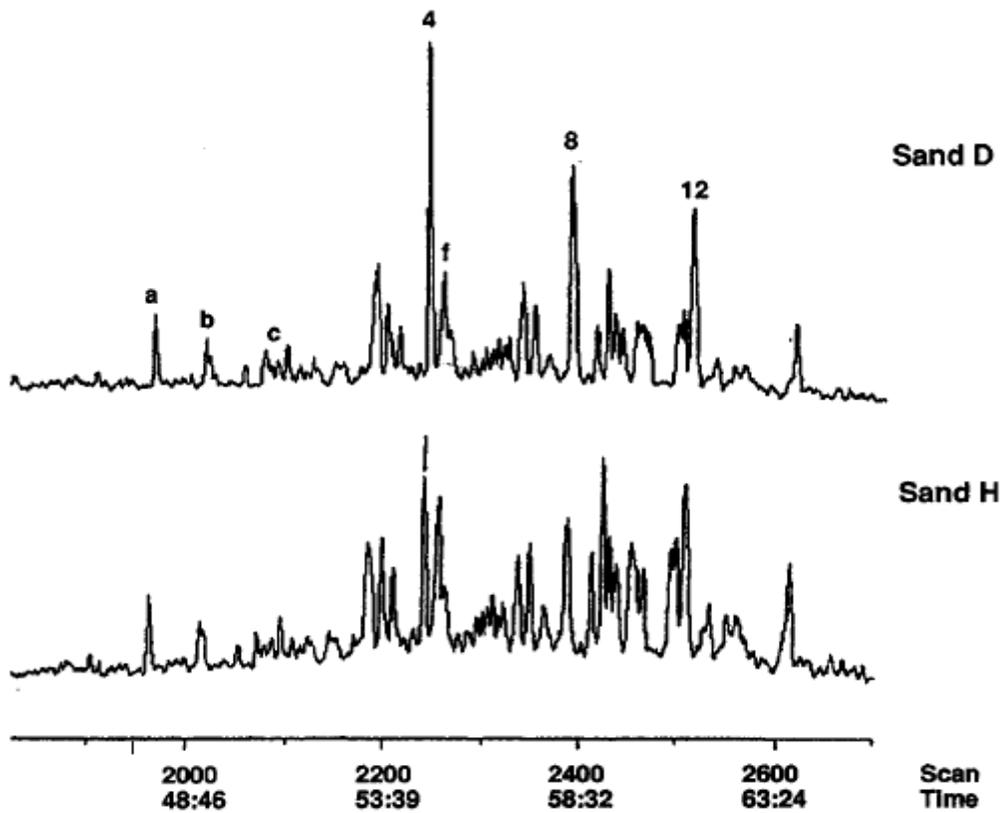


Fig. 2.15 Comparación en el patrón de distribución de los esteranos de dos arenas (D y H) en el campo Unity ubicado en Sudan (Moldowan et al., 1994)

### 2.2.3. Biomarcadores aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos presentes en bitúmenes y crudos se han estado utilizando como indicadores del tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación, litología y madurez de la materia orgánica de rocas generadoras o en crudos y para correlaciones crudo-roca generadora (Radke y Welte, 1981; Radke et al., 1983; Hughes, 1984; Alexander et al., 1985; Jinggui et al., 2004; Silvan et al., 2008). Es importante resaltar que no todos los hidrocarburos aromáticos son considerados biomarcadores puesto que muchos de ellos no tienen precursor biológico, tal es el caso de los siguientes compuestos: fenantreno, naftaleno, dibenzotiofeno; los cuales se originan de transformaciones químicas complejas a partir de compuestos nafténicos u olefinas. Por otro lado el uso de los hidrocarburos aromáticos como indicadores de la madurez térmica se basa en el incremento en el grado de aromatización, la estabilidad térmica de los isómeros respecto a la madurez y el rompimiento de enlaces de las cadenas alifáticas unidas a compuestos aromáticos.

Los biomarcadores aromáticos provienen de la deshidrogenación que conduce a la aromatización de los esteranos y la pérdida de la cadena alifática lateral de su estructura durante la catagénesis, o por alteración diagenética de esteroides insaturados o poliinsaturados. La aromatización de los esteranos incrementa con la madurez térmica, y por ende son indicadores de ella (Seifer et al., 1978; Mackenzie et al., 1981). Dentro de estos compuestos se encuentran:

#### ❖ Esteranos monoaromáticos

Son detectados en el fragmentograma de  $m/z = 253$ , y representan dos grupos de compuestos: los de 21 y 22 átomos de carbono, llamados esteranos monoaromáticos I (MASI), y los de 27, 28, y 29 átomos de carbono, denominados esteranos monoaromáticos II (MASII), donde MAS significa MonoAromatic Steranes por sus siglas en inglés (López, 2013). A medida que avanza la madurez térmica, se produce una pérdida de la cadena alifática de los esteranos monoaromáticos de 27, 28, y 29 átomos de carbono, y se producen los esteranos monoaromáticos de 21 y 22 átomos de carbono, es por ello que con el avance de la madurez aumenta la concentración del

grupo de los MASI respecto a los del MASII por su mayor estabilidad térmica. Para determinar esta relación se utiliza la ecuación 4.

$$MAS = \frac{MASI}{(MASI+MASII)} \quad (4)$$

Dónde:

$$MAI = \Sigma(C21 + C22)$$

$$MAII = \Sigma(C27 - C29)$$

❖ Esteranos triaromáticos

Son detectados en el fragmentograma de  $m/z = 231$ , y representan dos grupos de compuestos: los de 20 y 21 átomos de carbono, llamados esteranos triaromáticos I (TAI), y los de 26, 27, y 28 átomos de carbono, denominados esteranos triaromáticos II (TAII), donde TA significa TriAromatic Steranes por sus siglas en inglés. Al igual que en los esteranos monoaromáticos a medida que avanza la madurez térmica, se produce una pérdida de la cadena alifática de los esteranos triaromáticos de 26, 27, y 28 átomos de carbono, y se producen los esteranos monoaromáticos de 20 y 21 átomos de carbono, es por ello que con el avance de la madurez aumenta la concentración del grupo de los TAI respecto a los del TAII por su mayor estabilidad térmica. Para determinar esta relación se utiliza la ecuación 5.

$$TAS = \frac{TAI}{(TAI+TAII)} \quad (5)$$

Dónde:

$$TAI = \Sigma(C20 + C21)$$

$$TAII = \Sigma(C26 - C28)$$

❖ Esteranos mono a triaromáticos

El incremento de la temperatura durante la maduración térmica de la materia orgánica también produce la transformación del esterano monoaromático  $C_{29}$  (MA) al

triaromático C<sub>28</sub> (TA) como consecuencia de la aromatización de los anillos A y B de la estructura, con pérdida de un grupo metilo y de siete átomos de hidrogeno. Cabe destacar que esta relación se aumenta el 100% con la madurez térmica. Por otro lado, es importante destacar que para poder utilizar esta relación como parámetro de madurez, se debe analizar los mismos compuestos correspondientes a los mono y triaromáticos detectados en los cromatogramas de masas a m/z 231 y 253. Los cálculos se realizan de acuerdo a la ecuación 6, de la transformación de los monoaromáticos a triaromáticos (López, 2013).

$$MAS - TAS = \frac{TAS}{(TAS+MAS)} \quad (6)$$

Dónde:

$$TAS = TAC_{28}$$

$$MAS = MAC_{29}$$

#### 2.2.4. Marcadores aromáticos

Estos compuestos, como ya se mencionó anteriormente son hidrocarburos aromáticos cuyas estructuras no se han podido correlacionar con sus respectivos precursores biológicos. No obstante, son de gran utilidad para inferir el tipo de materia orgánica, ambientes de sedimentación, litología, madurez de la materia orgánica de la roca generadora y para correlaciones crudo-roca generadora. Estos incluyen a: el naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno y sus homólogos metilados.

##### ❖ Fenantreno y sus homólogos metilados

Son de gran utilidad en la determinación de madurez de bitúmenes y crudos, basados en la distinta estabilidad térmica para estos isómeros (Radke y Welte, 1981; Cassani et al., 1987). El fenantreno se detecta en el fragmentograma a  $m/z = 178$  y sus homólogos metilados en el fragmentograma de  $m/z = 192$ .

#### ❖ Naftaleno y sus homólogos metilados

Se basan en las reacciones de transferencia de los grupos metilo a las posiciones termodinámicamente más estables a medida que incrementa la madurez térmica para la generación de petróleo (Radke, 1987). Esto se ve reflejado en la abundancia de los distintos isómeros detectados, puesto que se asume la mayor estabilidad en función de la mayor abundancia a partir del análisis de cromatografía de gases acoplado a masas. El naftaleno se detecta en el cromatograma a  $m/z = 128$  y sus homólogos metilados en el cromatograma de  $m/z = 142, 156$  y  $170$ . Una de las ventajas de estas relaciones es que se pueden utilizar a altos niveles de madurez de la roca generadora, lo cual permite su uso en la evaluación de crudos condensados, generados por roca de avanzada madurez, correspondientes a niveles finales de la catagénesis a inicios de la metagénesis, en cuyo caso los parámetros de madurez basados en terpanos y esteranos no pueden ser utilizados debido que han alcanzado el nivel de equilibrio de los isómeros utilizados como indicadores de madurez (Radke, 1987).

#### ❖ Dibenzotiofeno y sus homólogos metilados

Son comunes en la fracción de hidrocarburos aromáticos de crudos y bitúmenes, y se presentan en mayor abundancia en rocas carbonáticas, materia orgánica marina y en los crudos generados en este tipo de rocas, en comparación con los crudos de origen terrestre, los cuales presentan baja concentración de compuestos aromáticos con azufre (Philp et al., 1988). Son de gran utilidad en la determinación de la madurez, ambientes de sedimentación y en la inferencia de la litología de la roca generadora (Hughes, 1984; Jones, 1984). Se detecta en el cromatograma de masas  $m/z = 184$ , y sus homólogos metilados en el cromatograma de masas  $m/z = 198$ . Cabe destacar que el uso de los isómeros del DBT como indicador de litología solo debe realizarse cuando se están comparando crudos de igual madurez.

En la figura 2.16, se puede observar cada uno de estos marcadores aromáticos y sus homólogos metilados.

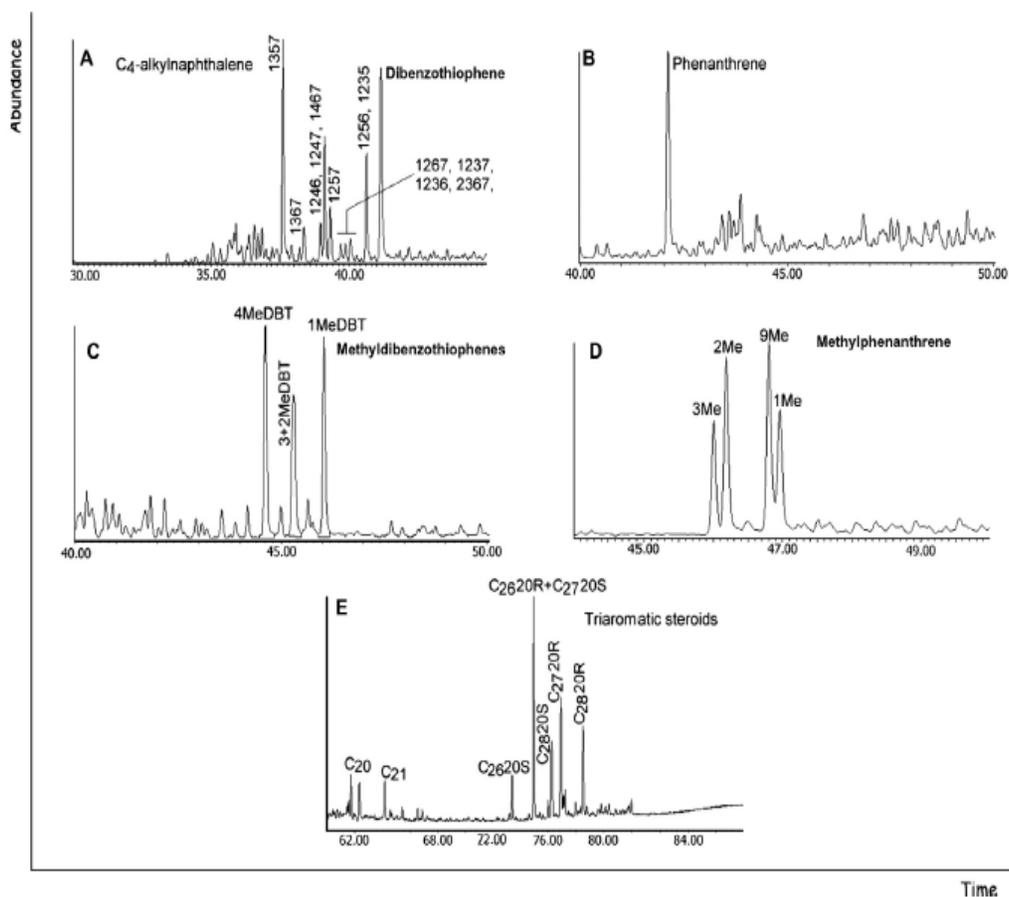


Fig. 2.16 Patrón de distribución de: (A) C4-Alquinaftalenos + dibenzotiofenos ( $m/z$  184), (B) Fenantrenos ( $m/z$  = 178), (C) Metildibenzotiofeno ( $m/z$  = 198), (D) Metilfenantreno ( $m/z$  = 192), y (E) Esteranos triaromáticos ( $m/z$  = 231), de una muestra de crudo biodegradada en el bloque Junín (López, 2014).

Además de lo anteriormente mencionado, es de vital importancia destacar que cuando los crudos están biodegradados, muchos biomarcadores no se logran observar por lo que se dificulta inferir el origen de la materia orgánica, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez térmica de la roca madre.

En la próxima sección se presentará la biodegradación como proceso de alteración y la aplicación de los biomarcadores en el estudio de los crudos cuando están biodegradados, como soporte a los análisis que se realizarán en este trabajo especial de grado.

### **2.3. Biodegradación**

La biodegradación es un proceso controlado por la actividad biológica y selectivo en el cual los organismos utilizan algunos tipos de compuestos como fuente de energía bajo condiciones aeróbicas. Las aguas meteóricas transportan el oxígeno disuelto y microorganismos hacia al yacimiento, y el contacto entre ambas fases da lugar al inicio de la alteración, metabolizando los hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos en moléculas más pesadas. De igual manera estas aguas también remueven los hidrocarburos de menor peso molecular, los cuales son más solubles al agua. De modo que este proceso se lleva a cabo a través de una variedad de procesos biológicos, físicos y químicos. La temperatura del yacimiento no debe ser superior al intervalo comprendido entre los 65-80°C, ya que estas son las temperaturas máximas que generalmente soportan las bacterias que pueden comer petróleo (Connan et al., 1975). Es decir, este proceso consiste en el ataque de microorganismos al crudo, dando como resultado una remoción selectiva de ciertos tipos de compuestos orgánicos presentes en él. Los cambios composicionales ocasionados por este fenómeno, como remociones secuenciales y sistémicas de varios hidrocarburos y otros componentes, degradación selectiva de isómeros específicos y la producción componentes ácidos, vistos en yacimientos petrolíferos someros son similares a los vistos en el petróleo de superficie y en los experimentos de biodegradación de laboratorios.

La biodegradación puede ocurrir durante la migración y luego del entrapamiento, así como también puede ocurrir por volatilización cuando un sello de pobre calidad permite que las moléculas más livianas se separen y se escapen (Kopper et al., 2002).

La oxidación del petróleo (componentes  $C_{6+}$ ) durante la biodegradación lleva a una disminución del contenido de hidrocarburo saturado (y en menor grado al contenido de hidrocarburo aromáticos), gravedad API, y así como también la densidad, contenido de azufre, viscosidad, acidez del hidrocarburo y el contenido de metales se ve incrementada, los cuales afectan de manera negativa la producción de petróleo

(reduciendo el flujo hacia el pozo), la operaciones de refinación y reduce a su vez el valor del hidrocarburo (Larter y Horstad, 1997).

### **2.3.1. Fuentes de sustentación de la degradación de los crudos**

La biodegradación aeróbica del hidrocarburo domino por mucho años la teoría sobre los mecanismos de la biodegradación por muchos años, a pesar de las estimación conservativas del volumen de agua necesario para transportar suficiente oxígeno presenta inmensos problemas geológicos en la mayoría de los yacimientos de hidrocarburos. Para que las bacterias aeróbicas puedan degradar un crudo en un yacimiento debe ocurrir lo siguiente (Connan et al., 1975; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995; Haeseler et al., 2010):

- I. Acceso de aguas meteóricas que contengan oxígeno, con concentraciones de oxígeno disuelto de 8 mg/ml.
- II. Presencia de nutrientes (nitratos, fosfatos).
- III. Temperaturas entre 65 a 80 °C.
- IV. Crudos libres de H<sub>2</sub>S el cual fundible inhibe el desarrollo de las bacterias.
- V. La existencia de un contacto agua-petróleo.

Esta biodegradación se ha relacionado con la invasión de aguas meteóricas con oxígeno disuelto y presencia de nutrientes en yacimientos poco profundos (Connan et al., 1975). Por otro lado, la biodegradación en yacimientos profundos (>2000 pies) se infiere que representa procesos de biodegradación antiguos cuando estos yacimientos estuvieron ubicados a profundidades que sí permitieron la entrada de aguas meteóricas ricas en nutrientes. Aunque muchos trabajos consideran que las bacterias aeróbicas son el principal agente de biodegradación, es de vital importancia resaltar que las bacterias anaeróbicas, como las sulfato-reductoras, también pueden oxidar los crudos, por lo que se intuye la existencia de un proceso de biodegradación en presencia de bacterias anaeróbicas. Cabe destacar que aunque el proceso de biodegradación anaeróbica probablemente ocurra de una manera más lenta que el producido por las bacterias aeróbicas, en términos geológicos no tiene gran

relevancia. Además, hay evidencias microbianas recientes que sugieren que incluso cuando los yacimientos son someros (menores de 500 metros) y contienen agua fresca, la flora microbiana es anaeróbica.

El flujo de agua dulce como tal no indica que el oxígeno de alta reactividad sobrevive al transporte a los yacimientos profundos, ni siquiera la masa orgánica reactiva y sus minerales, porque incluso las concentraciones más pequeñas de minerales pueden remover el oxígeno de un acuífero. Por esa razón, es casi seguro, que la biodegradación que ocurre en yacimientos profundos procede de un metabolismo microbiano anaeróbico y no de mecanismos aeróbicos (Tissot y Welte, 1984). Esto fue propuesto hace muchos años, pero no fue ampliamente aceptado ya que se tenía muchas evidencias de que la degradación del hidrocarburo solo ocurría rápidamente en condiciones de oxidación. Además de esto, el proceso de degradación anaeróbico viable ha sido recientemente establecido para ambos, hidrocarburos saturados y aromáticos. Aunque se han reportado evidencia de bacterias anaeróbicas en yacimientos petrolíferos, ninguna de estas son degradadores de hidrocarburo anaeróbicos, y solo una bacteria degradadora de hidrocarburo anaeróbica es potencialmente capaz de vivir en los yacimientos de petróleo más profundos. Lo que si es cierto es que los degradadores de hidrocarburos no habitan en yacimientos profundos.

El resultado final de la biodegradación es la presencia de crudos alterados, con poca fracciones livianas (hidrocarburos saturados), y enriquecidas en azufre y fracciones pesadas (compuestos NSO), es decir, los crudos biodegradados son pesados (10 a 21,9 °API) a extrapesados (<9.9 ° API) (Tissot y Welte, 1984). En la tabla 2.8 se pueden ver algunos cambios en la composición de los crudos por efectos de la biodegradación.

Tabla 2.8 Cambios en la composición de los crudos por efecto de la biodegradación (López, 2013).

<b>Crudo biodegradado</b>	
Disminuye:	Aumenta:
Gravedad API Hidrocarburos saturados ( <i>n</i> - <i>alcanos</i> , isoprenoides acíclicos, terpanos, y esteranos) Hidrocarburos aromáticos (MAS, TAS)	Viscosidad Azufre Resinas y asfaltenos

### 2.3.2. Evaluación cuantitativa de la biodegradación en los crudos

Todos los crudos biodegradados son mezclas; por esto, la estimación del grado de degradación no es un proceso simple. Los marcadores de biodegradación originales más obvios, como el vanadio y níquel, varían en su concentración por orden de magnitud mientras los hidrocarburos son generados a través de la “ventana de generación” (el rango de temperatura donde el hidrocarburo es generado para así luego migrar desde su roca madre), entonces la variación del contenido de metal en el hidrocarburo puede que no sea un método eficaz para determinar pérdida de masa durante la biodegradación. Por otro lado, es importante mencionar que a través de un análisis de biomarcadores de las fracciones de saturados y aromáticos de los crudos, previamente obtenidas por la separación SARA, se puede inferir también el nivel de biodegradación de una muestra de estos, por lo que estos biomarcadores juegan un papel determinante en los crudos biodegradados. Cabe destacar que el orden de alteración de los componentes puede variar de acuerdo al tipo de biodegradación (aeróbica o anaeróbica) (Peters y Moldowan, 1993).

### 2.3.3. Biomarcadores como indicadores de la biodegradación

El uso de los biomarcadores en estudios de biodegradación se basa en su susceptibilidad a alteración por biodegradación o su resistencia a este proceso (Moldowan et al., 1995). Cabe destacar que el orden de la alteración de los componentes del crudo depende básicamente del tipo de biodegradación, es decir, si es de origen aeróbico o anaeróbico, tipos de bacterias y la capacidad de las mismas de

alterar los diferentes componentes del crudo. El orden de alteración de los componentes en crudos, basado en su resistencia a la biodegradación, se ha establecido en las denominadas escalas de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993; Wenger et al., 2001). La tabla 2.9 presenta un resumen de la escala de biodegradación propuesta por los autores anteriormente mencionados.

Tabla 2.9 Tipos de compuestos y orden de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993).

Nivel	Grado de alteración
Suave	
1	<i>n</i> -alcanos de baja masa molecular
2	<i>n</i> -alcanos de baja y alta masa molecular
3	No se observan <i>n</i> -alcanos
Moderada	
4	No se observan <i>n</i> -alcanos, sin alteración de los isoprenoides acíclicos
5	No se observan los isoprenoides acíclicos
Fuerte	
6	Esteranos degradados parcialmente
(6)	Terpanos pentacíclicos alterados, presencia de 25-norhopanos (hopanos desmetilados)
7	Esteranos degradados, diasteranos no alterados
Muy fuerte	
8	Esteranos degradados, terpanos pentacíclicos degradados parcialmente, ausencia de 25-norhopanos
9	Terpanos pentacíclicos alterados, diasteranos alterados
Severa	
10	Alteración de los esteranos aromáticos (cadenas alifáticas para C <sub>26</sub> -C <sub>29</sub> )

#### 2.3.4. Alteración de los diferentes tipos de hidrocarburos por biodegradación

##### ❖ Hidrocarburos saturados.

En crudos no alterados, la distribución de estos compuestos obtenida por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas dependen básicamente del tipo de materia orgánica, la litología del material sedimentario y las condiciones redox del ambiente de sedimentación, así como también del nivel de madurez de la roca generadora, y en menor medida de procesos como la expulsión y migración de los hidrocarburos (López, 2013). Por otro lado, como ya fue mencionado, los crudos en yacimientos alterados por la biodegradación producen cambios en los patrones de

distribución de estos compuestos, el cual trae como consecuencia la disminución o el impedimento completo de su utilidad para determinar el origen de los crudos, condiciones redox del ambiente de sedimentación, litología y madurez de la roca generadora, por lo que se limita su utilidad para las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca generadora. A continuación se describirán los cambios que se producen como consecuencia de la biodegradación en los diferentes compuestos de la fracción de los hidrocarburos alifáticos.

- *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos: Los *n*-alcanos son la fracción del crudo más vulnerable a la biodegradación. Cuando la biodegradación comienza a manifestarse, se observan los *n*-alcanos pero la presencia del UCM (Unresolved Complex Mixture), los cuales representan compuestos que no se pueden separar e identificarse mediante un análisis de cromatografía de gases, es el indicio del inicio del fenómeno de la biodegradación. Por otro lado, los isoprenoides acíclicos, pristano y fitano, presentan mayor resistencia a la biodegradación que los *n*-alcanos pero menor resistencia que los componentes cíclicos (López, 2013). A medida que avanza la biodegradación, los *n*-alcanos y los isoprenoides acíclicos son alterados en su totalidad, observándose únicamente el UCM sin las señales correspondientes a los compuestos mencionados.
- Terpanos: Dentro de estos compuestos, los tricíclicos son más resistentes a la biodegradación que los pentacíclicos. Se han realizado estudios que han dejado en evidencia que la alteración de los terpanos tricíclicos ocurre después que los esteranos, y los ya mencionados terpanos pentacíclicos (Alberdi et al., 2001). La alteración de los hopanos regulares, por remoción bacteriana del grupo metilo en posición C-10, produce los 25-norhopanos, una serie de compuestos que están presentes en muchos crudos biodegradados. Cuya alteración ocurre para los hopanos de C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>, y C<sub>30</sub>, y los homohopanos de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub> (Peters et al., 1995). Cabe destacar que estos compuestos se identifican por la disminución de la señal del fragmentograma de  $m/z = 191$ ,

que ocurre paralelamente al incremento de la señal de los 25-norhopanos en el cromatograma de masas de  $m/z = 177$ .

- Esteranos: El orden de alteración microbial de los esteranos corresponde a  $C_{28} > C_{29} > C_{30} > C_{20} > C_{21}$  > diasteranos, y la alteración depende de la presencia o ausencia de los 25-norhopanos. Esta biodegradación se observa en los cromatogramas de masas  $m/z$  217 y 218 por disminución de los isómeros de los esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ , y  $C_{29}$ , y de los compuestos pregpano ( $C_{20}$ ), y homopregpano ( $C_{21}$ ), los cuales son más resistentes a la biodegradación en comparación a los esteranos regulares (López, 2013). Por otro lado, en crudos altamente biodegradados en los que no hay presencia de hopanos y esteranos, y están presentes los 25-norhopanos, se observa un incremento relativo de los diasteranos.

En la figura 2.17 y 2.18 presentadas a continuación, se puede observar como la biodegradación ha afectado los hidrocarburos saturados, donde hay ausencia de n-alcenos e isoprenoides, abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), sin evidencias de alteración de los hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), ausencia de hopanos desmetilados. Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación 4 (Peters et al. 2005).

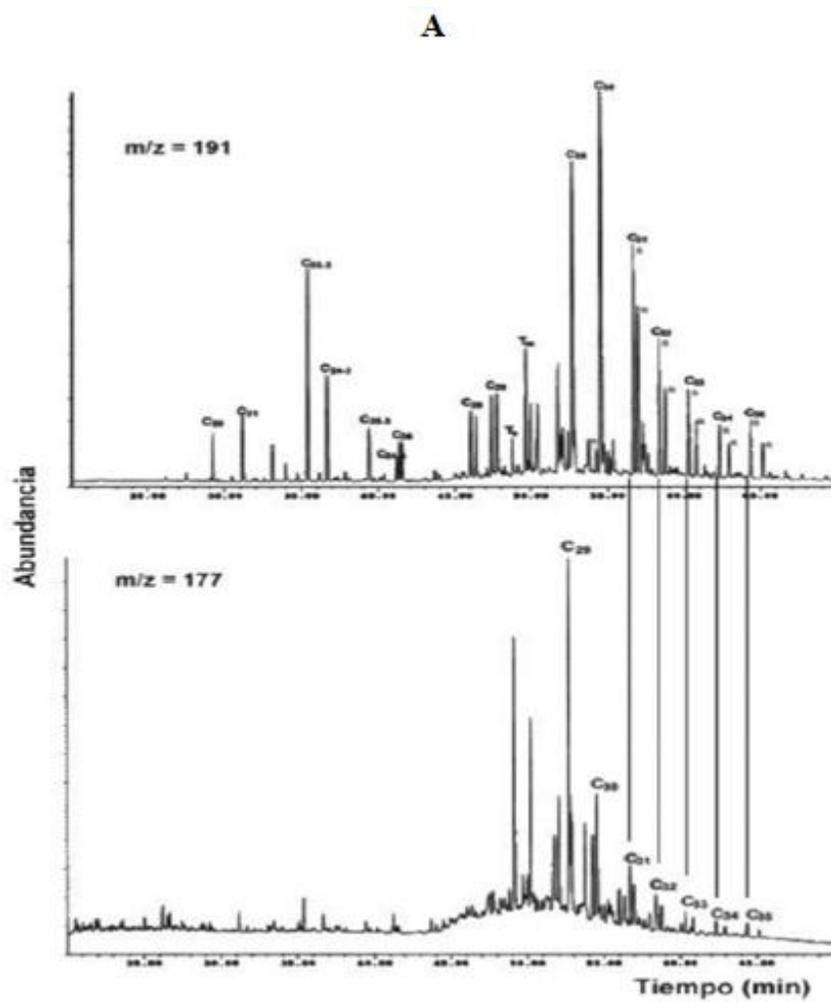


Fig. 2.17 Patrón de distribución de los terpanos ( $m/z = 191$  y  $m/z = 177$ ) en la fracción de hidrocarburos saturados de una muestra de crudo afectada por la biodegradación en el bloque Junín (López y Lo Mónaco, 2010).

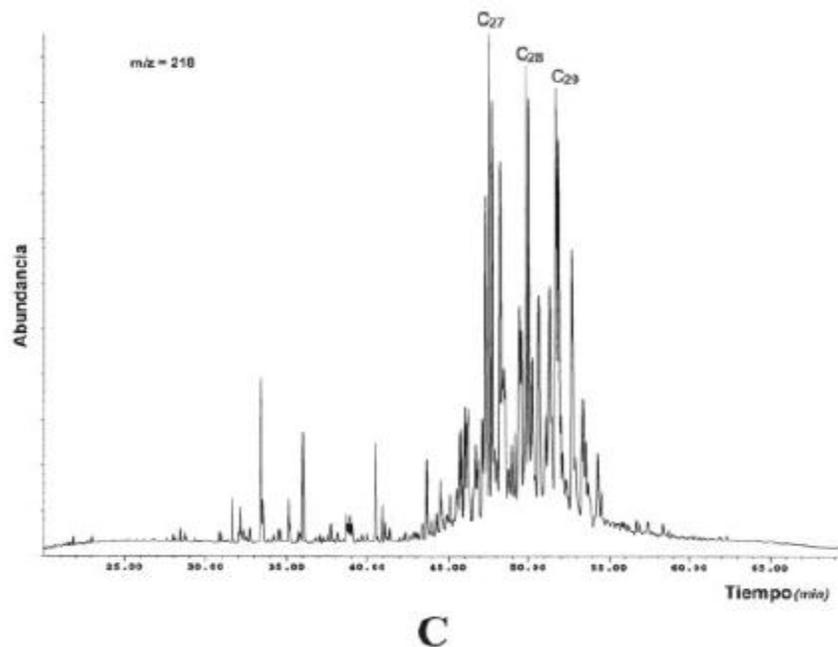


Fig. 2.18 Patrón de distribución de los esteranos ( $m/z = 218$ ) en la fracción de hidrocarburos saturados de una muestra crudo afectada por la biodegradación en el bloque Junín (López y Lo Mónaco, 2010).

❖ Hidrocarburos aromáticos.

La susceptibilidad de los hidrocarburos aromáticos a la biodegradación disminuye con el incremento del número de anillos aromáticos, y aumenta con el número de grupos alquílicos sustituyentes y la posición de estos grupos, siendo de esta manera más lenta la biodegradación en compuestos aromáticos con grupos alquílicos adyacentes (Volkman et al., 1984). Para los esteranos aromáticos, la biodegradación ocurre en un nivel severo, por lo que se usan en estudios de correlación y en la determinación de la madurez en crudos altamente biodegradados. Los cambios presentados por estos compuestos son: pérdida de los esteranos mono y triaromáticos de baja masa molecular como consecuencia de su solubilidad, la biodegradación de los mono y triaromáticos con configuración biológica (20R), y la resistencia a la biodegradación de los monoaromáticos de baja masa molecular en comparación a los de alta masa molecular (Wardroper et al., 1984). Otros compuestos como naftaleno, fenantreno, y dibenzotiofeno, con todos sus respectivos homólogos metilados, pueden ser alterados por la biodegradación. La ventaja que presentan estos compuestos del tipo aromáticos respecto a los biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos

saturados, es que pueden ser utilizados para la caracterización de los crudos biodegradados en los que todos los biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados han sido alterados por el fenómeno de la biodegradación.

En la siguiente sección, se presentará el punto relacionado con los asfaltenos que son los compuestos más polares en los crudos, así como también su estabilidad en las diferentes etapas de producción, específicamente en el pozo cuando los crudos son mezclados con otros productos o tipos de crudos como naftas y/o Mesa 30 como parte de su explotación.

#### **2.4. Asfaltenos**

Los asfaltenos, son considerados como una fracción pesada del petróleo, que se hallan dispersos en el crudo, gracias a la presencia de resinas, conformando así una estructura micelar. La precipitación de estos hidrocarburos, es un fenómeno ocasionado por la inestabilidad del sistema, causada por un cambio en su equilibrio de fases; esta inestabilidad se manifiesta por las alteraciones ocurridas en la presión, temperatura y composición del crudo principalmente, ocasionando así la precipitación y posterior depositación de las partículas individuales o grupos de ellas (floculación) (Padilla y Watt, 2015). Lo anterior, resulta ser un problema grave que puede retardar el proceso de recuperación, producción y transporte del petróleo. Dentro de las consecuencias de esta problemática se encuentra el taponamiento de pozos, facilidades de producción, líneas flujo, equipos de procesamiento del crudo y desactivación del catalizador en procesos de refinación.

Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo, con un punto de fusión no definido, cuya compleja naturaleza no permite de manera precisa definirlos químicamente (Del Valle y Brito, 2012). Dado que los problemas operativos causados por los asfaltenos están relacionados con la solubilidad de éstos, ha resultado conveniente definirlos a partir de criterios de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) de la mezcla original (petróleo crudo, bitumen, o residuo) mediante la presencia de un solvente no polar, principalmente naftas de petróleo de

bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, entre otros. Además, son insolubles en gases licuados como metano, etano y propano, en donde también se experimenta el fenómeno de precipitación. Los asfaltenos son solubles en algunos líquidos polares como el disulfuro de carbono, piridina, tetrahidrofurano, diclorometano y otros hidrocarburos clorados y compuestos aromáticos como el benceno y el tolueno (Borges et al., 2014).

La depositación de asfaltenos puede ocurrir una vez que se haya generado su floculación en el crudo. En consecuencia para contrarrestar el daño de formación por depósitos de asfaltenos se debe evitar la floculación de los mismos, manteniendo condiciones favorables en el yacimiento. Después de depositados los asfaltenos, estos actúan como pegamento adhiriéndose a las paredes de oleoductos y recipientes, causando de esta forma ensuciamiento, erosión y corrosión en los pozos, tuberías, instalaciones de producción y procesamiento del petróleo (Campos, 2009). Además, el depósito de asfaltenos reduce el diámetro interno de los oleoductos generando como resultado la disminución del área de flujo y la creación de caídas de presión indeseables. Por consiguiente, este fenómeno impacta negativamente los sistemas económicos en la industria petrolera, ya que produce gastos asociados a la reactivación de los pozos taponados y afecta la productividad en la recuperación final del petróleo. En términos de su estructura química, las moléculas de asfaltenos consisten en un núcleo aromático condensado, integrado típicamente por anillos aromáticos ligados a cadenas alquílicas y cicloalcanos que pueden contener heteroátomos que sustituyen a un átomo de  $C$  en un anillo bencénico, tales como nitrógeno, oxígeno y azufre, y también algunos metales como níquel, vanadio y hierro. Generalmente, el contenido de las estructuras aromáticas en los asfaltenos se encuentra entre 40-60% con una relación atómica de carbono e hidrógeno de 1-1.2. El azufre, el nitrógeno y el oxígeno son los heteroátomos encontrados en mayores proporciones en los asfaltenos. El nitrógeno hace parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre crean puentes entre sí, generando de esta forma,

estructuras cíclicas o lineales (Ballard et al., 2013). En la figura 2.19 se observa la estructura de los asfaltenos.

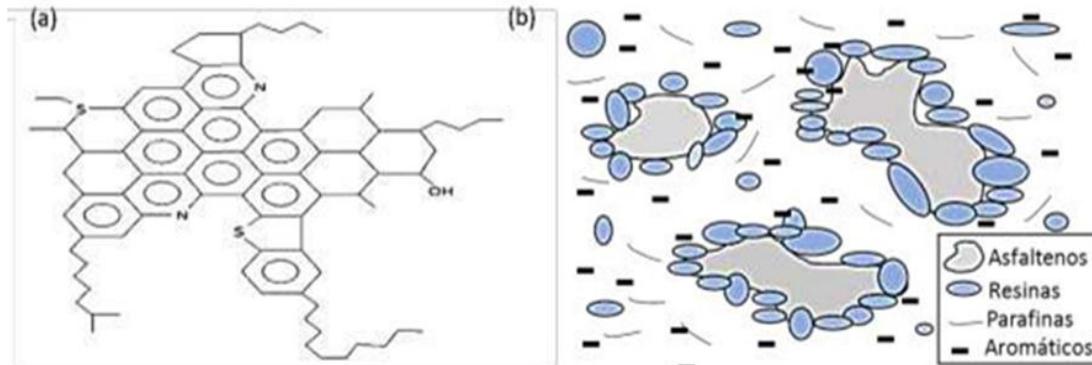


Fig. 2.19 Estructura de los asfaltenos. (a) Química (b) Micelar (Rojano et al., 2013; Chavarría et al., 2010)

#### 2.4.1. Estabilidad termodinámica de los asfaltenos

Los asfaltenos son sólidos, por lo que no se pueden disolver en el petróleo, sino que se hallan en suspensión. Para que puedan mantenerse en este estado se hace necesaria la presencia de compuestos peptizantes o sea que sean capaces de formar un puente de unión entre los asfaltenos y los demás componentes del crudo. Los peptizantes naturales del crudo son las resinas, que son compuestos semejantes a estos, pero de menor peso molecular, semisólido y formado mayormente por anillos nafténicos que contiene cadenas de radicales parafínicos. Las características químicas de las resinas hacen que su molécula posea una parte con afinidad por las parafinas. Al ser estas solubles en el crudo, crean una barrera uniéndose por extremo con los asfaltenos y por el otro con las parafinas que pueden provocar su precipitación, evitando así que ambos entren en contacto. En la figura 2.20 se representa una molécula estable de asfalteno dentro del crudo por efecto de las resinas.

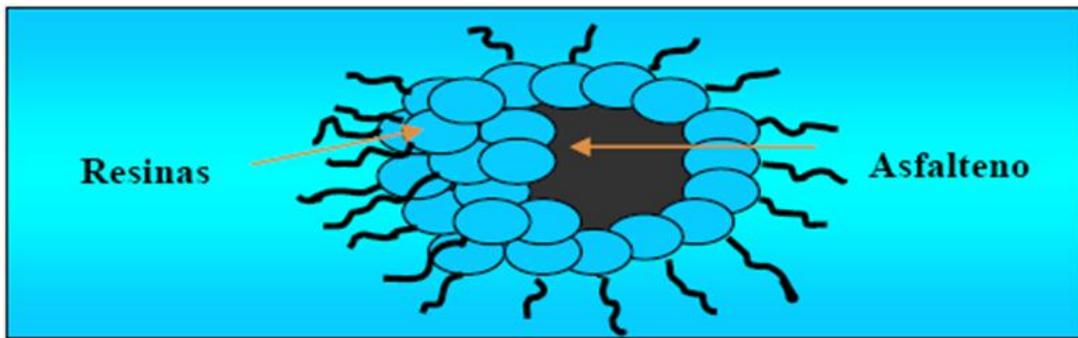


Fig. 2.20 Representación de una molécula de asfalto estabilizada dentro del crudo por efecto de las resinas (Borges, 2013).

La estructura básica de las resinas y asfaltenos es semejante, ambas pueden ser formadas por oxidación de policiclos de hidrocarburos aromáticos. Por otro lado, los dos pueden degradarse de los hidrocarburos por hidrogenación que se produce moderadamente en las moléculas de hidrocarburos grandes.

En los crudos de base asfáltica o aromática generalmente no se presentan problemas de precipitación de asfaltenos, debido a que estos son sus componentes principales, y no existen en ellos suficientes agentes que los hagan precipitar. Por el contrario los crudos medianos y livianos, poseen cantidades moderadas de asfaltenos y en ellos están presentes los agentes que hacen que los mismos precipiten por insolubilidad, como son las parafinas líquidas de bajo peso molecular y cualquier variación en presión y temperatura hacen que esto ocurra.

#### 2.4.2. Comportamiento de los asfaltenos en el crudo

De acuerdo a estudios realizados acerca de las condiciones bajo las cuales los asfaltenos se encuentran presente en el crudo, se destacan dos teorías.

##### ❖ Teoría molecular

Esta teoría considera que los asfaltenos están disueltos en el crudo al igual que el resto de las moléculas. Hirschberg y colaboradores (1984), describen el fenómeno de la precipitación de asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico líquido-líquido de una mezcla de dos seudocomponentes (asfaltenos-crudo), uno de los cuales representa

los asfaltenos y el otro, el resto de las fracciones que constituyen el crudo; donde los asfaltenos se consideran moléculas polidispersas en el crudo, tal como se muestra en la figura 2.21.

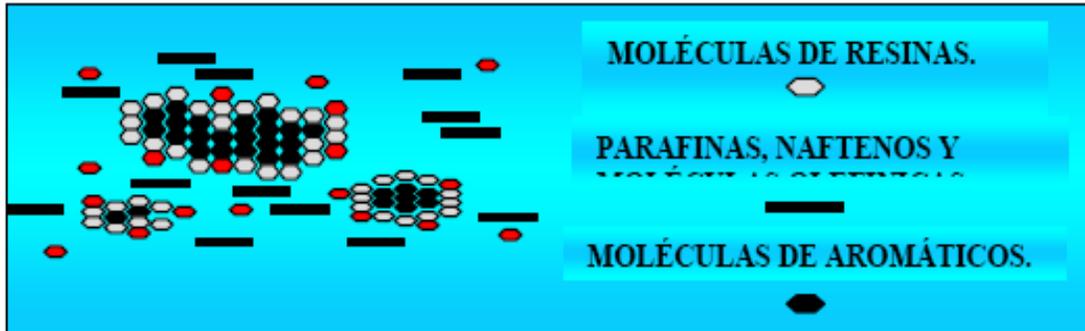


Fig. 2.21 Precipitación de los asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico molecular (Borges, 2013).

Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura el crudo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales está constituida solamente por asfalteno, mientras que la otra está formada por ambos componentes, pero principalmente por el solvente. El equilibrio termodinámico entre estas dos fases líquidas se establece en términos de la teoría de Soluciones Regulares de Scatchard y Hildebrand y la teoría de Flory – Huggins para polímeros.

#### ❖ Teoría coloidal

Considera que los asfaltenos están presentes en el crudo formando una dispersión coloidal.

Mansoori (2010), considera que los asfaltenos se encuentran suspendidos coloidalmente en el crudo, debido a una capa estabilizante de resinas altamente polares que actúan como agentes peptizantes rodeando su superficie, con lo cual impiden que los asfaltenos se unan entre si y precipiten; como se muestra en la figura 2.22.

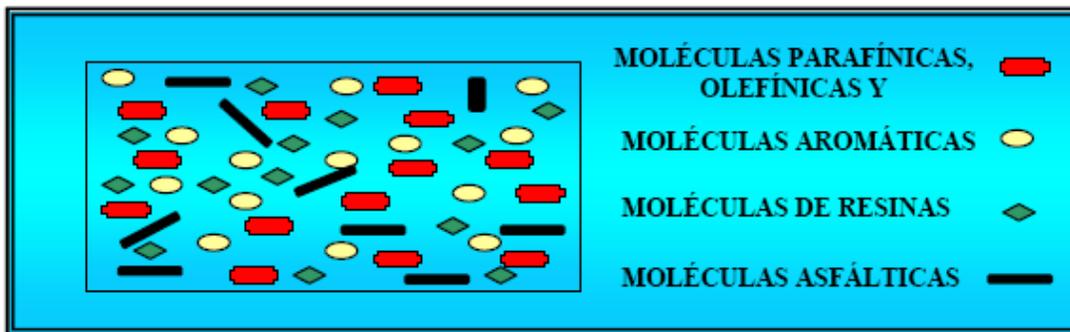


Fig. 2.22 Precipitación de los asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico coloidal (Borges, 2013)

Ellas son adsorbidas por los asfaltenos y actúan como capas protectoras. Estas resinas y asfaltenos son llamadas micelas, las cuales constituyen entidades moleculares separadas del crudo y sujetas a todo cambio termodinámico. Los cambios en las condiciones termodinámicas del sistema, es decir, presión, temperatura y/o composición, son los responsables de que la resina se transfiera a la fase líquida, por lo que los asfaltenos quedan desprotegidos con libertad de agregarse, produciéndose así la precipitación y posiblemente, la floculación de estos agregados.

### 2.4.3. Precipitación de asfaltenos

Como ya se mencionó la precipitación de asfaltenos es un proceso mediante el cual los compuestos de este origen aparecen en fase insoluble, como resultado de las alteraciones ocurridas en las condiciones termodinámicas y operacionales del sistema, generando de esta forma la desestabilización del material asfáltico, que se manifiesta cuando las partículas de manera similar caen, rompen la emulsión, chocan y se agregan unas a otras. En esta etapa los flóculos se conservan suspendidos en el crudo sin generar inconvenientes. El aumento de los flóculos forma agregados (etapa de agregación) que pueden permanecer suspendidos y ser arrastrados por la corriente de fluido si su velocidad es alta. Finalmente la depositación ocurre cuando los asfaltenos se adhieren al medio poroso o a la tubería (Ariza et al., 2012). En la figura 2.23 se observa la precipitación, floculación y depositación de asfaltenos.

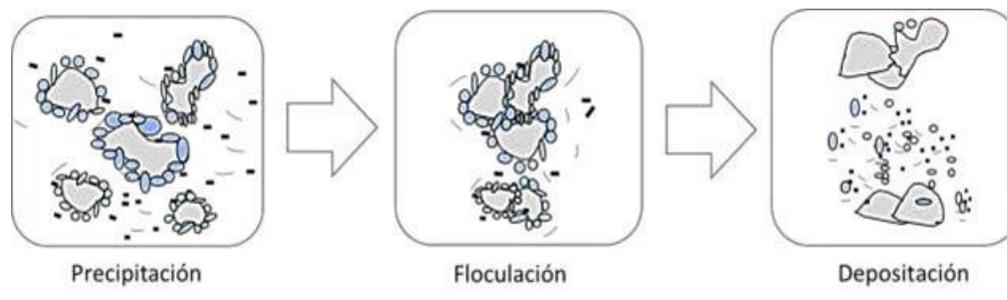


Fig. 2.23 Representación de la precipitación, floculación y depositación de asfaltenos (Rincón et al., 2011).

#### 2.4.4. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos

Existen evidencias que manifiestan que la precipitación de los asfaltenos, no depende estrictamente de la cantidad presente en el crudo, sino más bien de la estabilidad de los mismos (Osorio, 2010). Esa estabilidad se encuentra asociada a las alteraciones en el balance termodinámico que mantiene a los coloides en solución. Dichas alteraciones se manifiestan por los cambios ocurridos en la presión, temperatura y la composición del petróleo generados por los patrones de circulación de crudo. Entre las alteraciones más importantes se pueden destacar las siguientes:

##### ❖ Temperatura

La temperatura comparte una relación directa con la capacidad de solubilización de los componentes del petróleo, como son las resinas y maltenos. Ospino (2009) plantea que cuando la temperatura de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los *n*-alcanos se aumenta proporcionalmente y como resultado los asfaltenos disminuyen su solubilidad en el crudo. Si el poder de solubilización de los componentes del petróleo disminuye, sin incluir a los asfaltenos, el balance termodinámico de las micelas resina-asfaltenos se desestabiliza y se agregan entre ellas en forma de flóculos.

##### ❖ Presión

Se encuentra directamente relacionada con la densidad del crudo bajo condiciones isotérmicas. Existe una separación promedio entre moléculas de la fase líquida y las micelas de resinas-asfaltenos que es mayor en densidades bajas, resultando de esta

forma interacciones menos atractivas, lo que posibilita la precipitación de los asfaltenos. El efecto de la presión es más agudo cuando el petróleo es rico en fracciones livianas y está cercano a su punto de burbuja, ya que la caída de presión del crudo hasta ese punto promueve la expansión de los componentes más livianos como las cadenas de n-alcenos. Rodríguez y Gaspar (2012) mencionan que la disminución del volumen molar de los compuestos livianos en el crudo, se traduce como un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos. Se sabe que el problema de la precipitación de asfaltenos por cambios de presión se manifiesta tanto en el yacimiento como en el pozo y en las facilidades de superficie, siendo la cara de la formación la zona más afectada por la despresurización.

#### ❖ Composición del crudo

Se conoce que la problemática de precipitación por alteraciones en la composición de un fluido de un yacimiento, se originan como resultado de un agotamiento normal durante la producción primaria del mismo. Rodríguez et al. (2012) destacan la importancia de conocer la composición del crudo; ya que un cambio en la composición del fluido, puede promover la pérdida de los componentes livianos del petróleo, causando de esta forma una disminución en la relación gas-crudo (GOR) y un aumento en la densidad de los fluidos. En consecuencia de lo anterior, se reduciría la tendencia de precipitación. Borges (2013) ilustra una caracterización realizada a 30 muestras de crudos de diferentes campos venezolanos (Figura 2.24). En la figura se destaca la influencia de las diferentes fracciones del petróleo sobre la estabilidad del mismo. Este tipo de caracterización se conoce con el nombre de Análisis SARA (Determinación del porcentaje de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en el crudo).

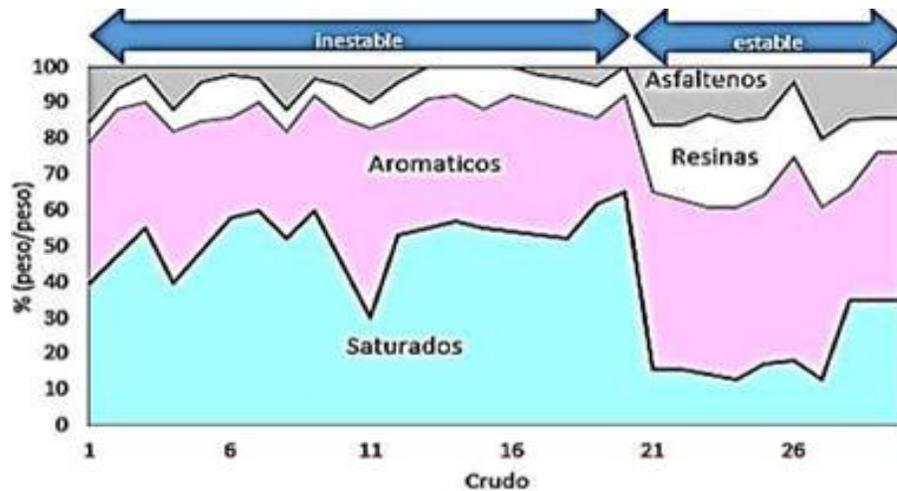


Fig. 2.24 Efecto de la composición sobre la estabilidad de diversos crudos Venezolanos. Análisis SARA (Borges, 2013).

#### ❖ Factores eléctricos

La carga eléctrica de los asfaltenos puede ser positiva o negativa dependiendo de la composición del crudo en el que se encuentran dispersos y se desplazan bajo la influencia de un campo eléctrico. Diversas investigaciones han permitido comprender que la presencia de estos campos, generados durante la circulación de los fluidos, pueden hacer que los asfaltenos precipiten; ya que al interactuar un campo eléctrico externo con la carga intrínseca que mantiene al sistema resina-asfaltenos estable, se pueden desequilibrar los coloides. A partir de lo anterior, se esperaría que un potencial de corriente originado por el flujo de fluidos a través del medio poroso, sea capaz de neutralizar las cargas eléctricas del sistema resina-asfaltenos y perturbar el balance de fuerzas entre las micelas causando la precipitación. Cabe destacar que la precipitación de asfaltenos por factores eléctricos, será mayor en las cercanías del pozo donde la velocidad es más alta (Gaspar y Rodríguez, 2012; Rodríguez, 2010).

#### ❖ Factores cinéticos

Son desarrollados a partir del movimiento en aumento o disminución del flujo durante el procesamiento que puede ocasionar el rompimiento de las micelas conformadas por los asfaltenos y las resinas. Estos cambios en la energía cinética del

fluido, además promueven alteraciones en la presión a la cual se encuentra sometido el crudo (Gaspar y Rodríguez, 2012).

#### ❖ Factores de segregación gravitacional

Se manifiestan teniendo en cuenta que los asfaltenos son los componentes más pesados en el crudo y tienden a aglomerarse (por efecto de su propio peso) en tanques de almacenamiento y asentamiento en los que se deposita el crudo a través de un tiempo determinado mientras permanece en reposo (Gaspar y Rodríguez, 2012).

#### ❖ Factores químicos

Se encuentran asociados a los fluidos empleados en los métodos de recobro mejorado, estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como workover y control de arenas (Borges, 2013). El problema de asfaltenos generalmente tiende a aumentar a medida que avanza el proceso de inyección a través del tiempo. Algunas sustancias presentes durante la explotación y transformación del crudo que pueden inducir la precipitación y posible floculación de los precipitados son los hidrocarburos saturados, el gas natural, surfactantes, diluyentes (condensados y livianos), ácidos, bases e iones ferrosos o férricos presentes en altas concentraciones. Mientras que las fracciones aromáticas y las resinas evitan la precipitación.

#### ❖ Otros factores

Además de lo anterior, se deben considerar otros factores de naturaleza dinámica como la viscosidad del petróleo, esta cuando es alta, impide la precipitación por ser menos probable la formación de flóculos, siendo más probable la precipitación de asfaltenos en crudos medianos y livianos que en crudos pesados (León et al., 2014). Se espera que la máxima precipitación de asfaltenos tenga lugar a viscosidades cercanas a la de referencia en la presión de burbuja. La presencia de sólidos suspendidos en el crudo (como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava), es otro factor a tener en cuenta, puesto que pueden actuar como núcleos donde se adhieren los coloides. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y es más pronunciado en las tuberías donde las rugosidades y asperezas

internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos. Gafanhao y Delgado (2008), establecen que la fricción, el cizallamiento, cambios súbitos de dirección y velocidad en los flujos por efectos de bombeo, también pueden causar la precipitación de los asfaltenos.

#### **2.4.5. Problemas ocasionados por la precipitación y floculación de asfaltenos**

Los problemas derivados de la precipitación y floculación de asfaltenos pueden tener lugar en todas las fases asociadas a la producción, transporte y procesamiento del petróleo, tanto en subsuelo como en superficie, afectando la explotación efectiva de los yacimientos petrolíferos. A continuación se señalan los inconvenientes más frecuentes:

##### **❖ Taponamiento del yacimiento y en la vecindad del pozo**

La problemática ocurrida a nivel del yacimiento y en la vecindad del pozo es menos grave que cuando tiene lugar en la cara de la formación, ya que lejos del pozo, el área de flujo es mayor y los perfiles de velocidad más pequeños, así lo plantean Rodríguez y Gaspar (2012). En el yacimiento cuando el daño ocurre se recomienda mantener la presión de la formación por encima del umbral de precipitación, mediante la inyección de fluidos. La inyección se debe realizar conociendo la afinidad y las curvas de dispersión de los fluidos inyectados quienes pueden inducir en lugar de prevenir y controlar el daño.

##### **❖ Taponamiento en la cara de formación**

El taponamiento se desarrolla en este caso por la gran cantidad de flóculos que se adhieren a la roca o se depositan en las gargantas de los poros ocasionando el taponamiento de la formación, debido a que en esta zona el área de flujo es pequeña y sólo una proporción mínima de flóculos es transportada por los fluidos hasta la tubería del pozo. Cuando se manifiesta el taponamiento se recomienda realizar un proceso de fracturamiento hidráulico o una estimulación química con un tratamiento que elimine los depósitos (Borges, 2013).

#### ❖ Taponamiento de pozo y de la tubería de producción

Se manifiesta por cambios de presión y temperatura que tienen lugar durante la producción a medida que el crudo fluye desde el yacimiento hasta la superficie. Teniendo en cuenta estas variaciones y la composición del crudo, puede suceder que cuando la presión y la temperatura se disminuyan, el crudo se separe en dos o tres fases (gas-líquido o gas-líquido-sólido), mientras se encuentra en movimiento a través de la tubería de producción. En algunas situaciones el depósito de asfaltenos que obstaculiza el pozo y la tubería de producción, conduce a un incremento de los costos, pérdidas de producción y puede afectar la economía del proceso de recuperación del petróleo (Zullian, 2014).

#### ❖ Taponamiento de líneas de flujo y demás equipos de superficie

Los problemas de precipitación de asfaltenos con respecto a las líneas de flujo y las instalaciones de superficie ocurren principalmente en las estaciones de flujo, en las instalaciones y equipos asociados a los sistemas de manejo, transporte y compresión del gas. La disponibilidad de los asfaltenos en estas instalaciones, se debe fundamentalmente al arrastre de líquidos por corrientes de gas en los separadores.

Cuando el taponamiento se desarrolla una forma masiva, se recomienda realizar paradas parciales o totales de la planta para limpiar los equipos afectados mecánicamente y mediante el uso de solventes (Zarate y Granada, 2015).

#### ❖ Formación de emulsiones estables

De estudios experimentales se ha concluido que la formación de emulsiones estables se origina a partir del material asfáltico de los crudos que lo contienen. La estabilidad de las emulsiones agua-crudo se favorece por la presencia de asfaltenos; ya que las sustancias asfálticas envuelven a las partículas de agua. Lo anterior constituye una dificultad en la industria del petróleo, ya que el contenido de agua en estas emulsiones representa un volumen indeseable que demanda un consumo de energía adicional para su transporte y calentamiento, además de los problemas

asociados a la corrosión de tuberías y equipos de producción (Rodríguez, 2011; Velázquez y Pereira, 2014).

#### **2.4.6. Métodos de predicción de la precipitación de asfaltenos**

Debido a los costos asociados a la remediación de la precipitación y floculación de asfaltenos en los proyectos de extracción, producción y refinación del petróleo, se han desarrollado algunas técnicas que permiten calcular la ocurrencia de la precipitación en los fluidos petroleros y así modificar las variables operacionales para prevenir la inestabilidad de los asfaltenos. En la literatura se han reportado varios modelos de inestabilidad e incompatibilidad de asfaltenos, sin embargo, los que representan más utilidad en el campo industrial, serán mencionados a continuación. Es importante saber que estos modelos proporcionan buena estimación, a pesar de que no predicen por sí solo el 100% de las situaciones prácticas, y que en la mayoría de las situaciones se utilizan de manera complementaria con otras técnicas (Delgado, 2015).

##### **❖ Análisis SARA**

Proporciona la caracterización de las fracciones más pesadas del crudo; basándose en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo y de esta forma permite conocer el contenido de las fracciones Saturadas, Aromáticas, Resinas y Asfaltenos de una muestra. Los compuestos saturados constan principalmente de n-alcenos desde  $C_1$  hasta  $C_{40}$ , isoalcenos (isoprenoides), cicloalcenos (naftenos). Los hidrocarburos aromáticos, comprenden los compuestos monaromáticos, compuestos poliaromáticos (naftenoaromáticos) y sulfuro aromáticos (tiofenos). Los asfaltenos corresponden a la fracción insoluble en alcanos livianos y pueden ser precipitados con n-heptano. Son sólidos amorfos de color marrón oscuro a negro. Las resinas son sustancias viscosas, de color marrón claro a marrón oscuro. Las resinas y los asfaltenos poseen un arreglo estructural complejo de aromáticos o naftenaromáticos, unidos a cadenas alifáticas y átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. El porcentaje de resinas y asfaltenos dentro del crudo es variable. Sin embargo, depende de factores como la naturaleza de la materia orgánica en la roca fuente, la madurez del crudo, y los procesos de alteración

en el yacimiento. La importancia de esta herramienta, es que sirve como punto de partida para evaluar otras metodologías de predicción de estabilidad de asfaltenos (Cundar, 2013).

Por otro lado, la determinación de las familias que forman el crudo, ha permitido establecer un sistema de clasificación de crudos como se muestra en la Figura 2.25.

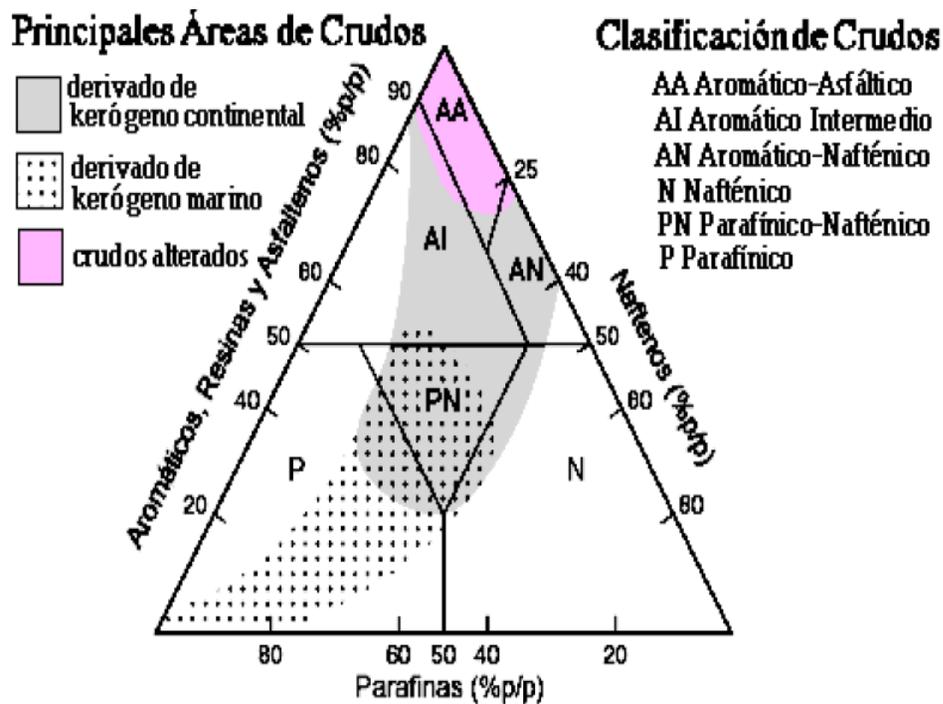


Fig. 2.25 Diagrama ternario de clasificación de los crudos (Tissot y Welte, 1984).

La representación del porcentaje de cada familia en este diagrama ternario, permite determinar si la muestra pertenece a la familia de crudos normales o crudos pesados y asfaltos los cuales estarán muy probablemente alterados, aunque también puedan existir crudos pesados inmaduros térmicamente abarcados en este grupo.

Esta es sólo una aplicación de la separación SARA ya que a algunas fracciones se les realizan diferentes tipos de análisis como lo son la cromatografía y la espectrometría con la finalidad de determinar sus componentes y otras características de gran importancia.

- ❖ Estimación matemática
- Índice de inestabilidad coloidal (CII)

Es un índice que incluye las composiciones másicas de las fracciones que favorecen y desfavorecen la estabilidad del sistema resina-asfaltenos, de acuerdo al modelo coloidal del crudo (ecuación 7). A medida que el CII disminuye, el sistema se hace más estable debido al predominio de las fracciones peptizantes en la mezcla. Algunos valores umbrales para este índice, se han establecido como CII mayor a 0.9, crudos inestables; CII menor a 0.7, crudos estables; entre 0.7 y 0.9, el intervalo de estabilidad no está específico (Moura et al., 2010).

$$CII = \frac{\%Saturados + \%Asfaltenos}{\%Aromaticos + \%Resinas} \quad (7)$$

- Relación asfaltenos/resinas

Las resinas constituyen la fracción del petróleo que mantiene a los asfaltenos dispersos en el crudo en forma de nano-agregados. Cuando la relación másica asfaltenos/resinas es disminuida por debajo de 0.35, el crudo se considera estable. En la figura 2.26, el porcentaje en peso de asfaltenos versus el porcentaje en peso de resinas, permite ilustrar la zona de la estabilidad e inestabilidad de los asfaltenos (Delgado, 2015).

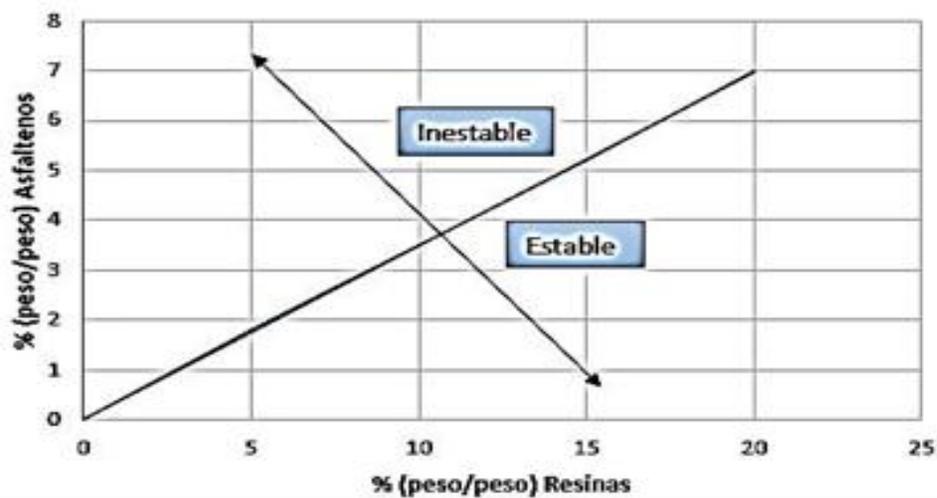


Fig. 2.26 Estabilidad de los asfaltenos en función de la relación Asfaltenos/Resinas (Delgado, 2015)

➤ Parámetro de Heithaus (Parámetro P)

Este parámetro es proporcional a la estabilidad coloidal de los asfaltenos. En general, si P es menor a 1, representa inestabilidad o que hay altas probabilidades de que tenga lugar la precipitación. Inicialmente este parámetro se estima con técnicas analíticas tomando una muestra de crudo que ha sido solubilizada en un solvente aromático como tolueno para luego ser titulada con una parafina (n-heptano o iso-octano o n-hexadecano) hasta que tiene lugar la precipitación. En esta instancia, la relación volumétrica aromática del solvente respecto al volumen total de solvente (VS) más el volumen del titulante (VT) se representa mediante la velocidad de floculación (FR) (ecuación 8). De la misma forma, la concentración de la muestra (C) se expresa como la masa de la muestra (Wa) respecto al volumen total de solvente más titulante, (ecuación 9). La titulación se realiza varias veces para diferentes concentraciones de la fracción petrolera, siendo FR y C graficados en un plano cartesiano (FR vs C) (figura 2.27) para trazar una regresión lineal a partir de los valores experimentales, con el objeto de que la curva pueda extrapolarse hasta cortar el eje FR y el eje C; la primera intersección se conoce como FR máximo (FR<sub>max</sub>) y la segunda como C mínimo (C<sub>min</sub>) (Moura et al., 2010). Con los valores estimados se calculan tres parámetros importantes. El primero es Pa, que indica la solubilidad de las moléculas más insolubles que se encuentran en la muestra (ecuación 10), el siguiente parámetro es Po y representa la capacidad de solvencia de la muestra (ecuación 11), posteriormente se define el parámetro de Heithaus, P (ecuación 12).

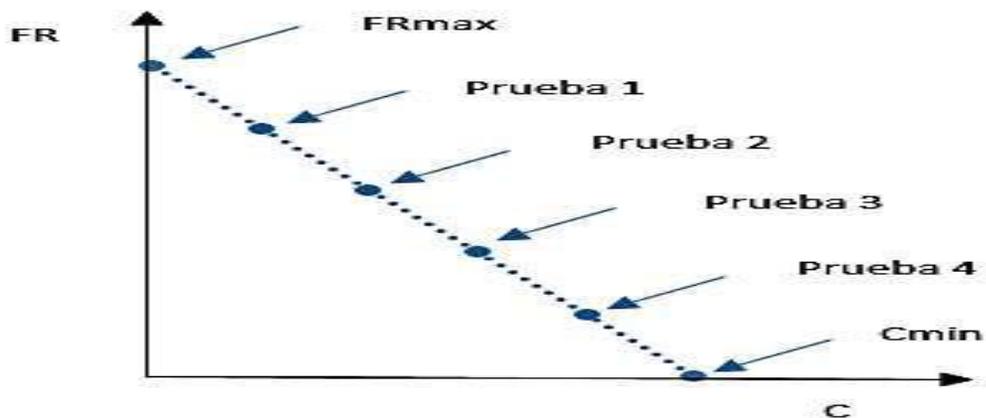


Fig. 2.27 Representación gráfica de los parámetros FRmax y Cmin (Delgado, 2015)

$$FR = \frac{Vs}{Vs+VT} \quad (8)$$

$$C = \frac{Wa}{Vs+VT} \quad (9)$$

$$Pa = 1 - FRmax \quad (10)$$

$$Po = FRmax \left[ \left( \frac{1}{Cmin} \right) + 1 \right] \quad (11)$$

$$P = \frac{Po}{1 - Pa} \quad (12)$$

➤ Valor P

Se trata de una técnica desarrollada por la empresa Shell que permite conocer la estabilidad de los asfaltenos. Consiste en titular un gramo de muestra con hexadecano (cetano) hasta provocar la precipitación, fenómeno que es apreciado con un microscopio. Si el valor P (ecuación 13) es menor o igual a 1, la muestra se considera inestable; si P se encuentra entre 1 y 1.6, la muestra presenta poca estabilidad (muy cercana al límite); por el contrario si el valor de P es mayor a 1.6, la muestra se considera estable (Delgado, 2015).

$$P = 1 + \frac{\text{ml de cetano}}{1 \text{ gr de muestra}} \quad (13)$$

➤ Método Stability Cross-Plot

Se emplea a partir de 4 graficas que en conjunto estiman la estabilidad de cualquier muestra de crudo. Para ello se realiza una observación cualitativa y cuantitativa de las relaciones entre las fracciones de saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) y asfaltenos (A) y la estabilidad se define a partir de las siguientes tendencias: entre más grande sea la proporción de saturados, la muestra presenta inestabilidad, de mismo modo ocurre con la fracción de asfaltenos y la relación  $(Ar/(S \cdot A))$ ; por consiguiente los parámetros restantes se comportan de modo inverso (Figura 2.28). Este método ha demostrado ser apropiado para cualquier crudo cuyo análisis SARA se haya determinado, mostrando un grado de confiabilidad del 92% en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en los crudos, así lo plantean Sepúlveda et al. (2010).

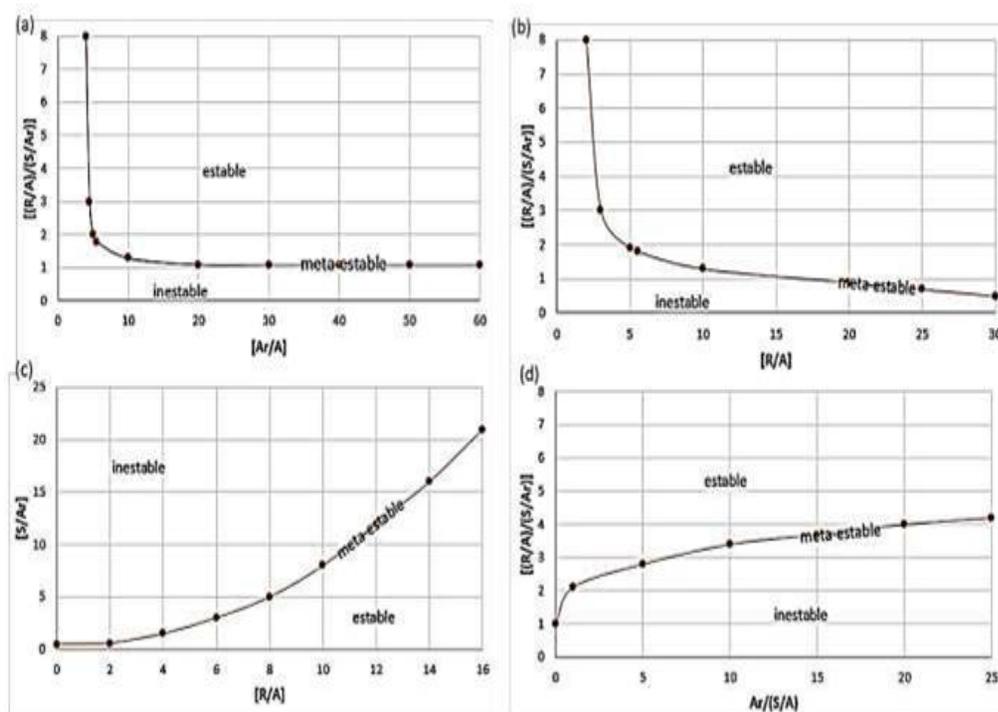


Fig. 2.28 Método Stability Cross-Plot. (a)  $[(R/A)/(S/Ar)]$  vs  $[Ar/A]$  (b)  $[(R/A)/(S/Ar)]$  vs  $[R/A]$  (c)  $[S/Ar]$  vs  $[R/A]$  (d)  $[(R/A)/(S/Ar)]$  vs  $[Ar/(S/A)]$  (Sepúlveda et al., 2010)

- ❖ Estimación experimental
- Estabilidad Intrínseca (Parámetro S)

Consiste en una técnica adaptada por la norma ASTM D-7157, basada en la titulación con n-heptano de una muestra de crudo o derivado, diluido con tolueno, haciendo uso de un equipo automatizado provisto de detectores ópticos para la titulación de las muestras. En esta técnica el parámetro S (ec. 14) representa la estabilidad de los asfaltenos o la capacidad de solvencia del crudo o fracción referida a la precipitación de los asfaltenos (Ancheyta, 2013); siendo Xmin el mínimo volumen (ml) de n-heptano requerido para empezar la floculación de los asfaltenos. El valor mínimo de S es uno (1), lo que indica que el crudo es inestable y que los asfaltenos pueden precipitarse aun sin la adición de una parafina. Un valor de S grande, representa una estabilidad mayor de los asfaltenos. Por esta razón, los combustibles livianos han registrado valores de S menores a 1.35, mientras que en los combustibles pesados S es mayor a 1.5.

$$S = 1 + X_{min} \quad (14)$$

- Microscopio de Alta Presión

Este aparato bombea crudo a través de una célula provista de una ventana a presiones y temperaturas similares a las experimentadas en el reservorio. Una fuente de luz es transferida al crudo y se observa como la presión y / o temperatura son alteradas. La reducción de la presión, indica que la capacidad de solvencia de los asfaltenos en el crudo se reduce, y la precipitación puede tener lugar. Esto se observa por la acumulación de depósitos negros que se adhieren a la ventana del dispositivo (Padilla y Watt, 2015).

- ❖ Estimación termodinámica
- Diagrama De Boer

Este diagrama ilustra el grado de la problemática de la precipitación de asfaltenos de acuerdo a la diferencia entre la presión del yacimiento y la presión de saturación (figura 2.29). Según Boer, para las presiones por debajo del punto de burbuja, la

disminución de la presión del crudo causa un aumento en la solubilidad debido a las alteraciones de la composición en el líquido (Ancheyta, 2013). La evaluación es sencilla y se desarrolla con tres parámetros que determinan la precipitación: diferencia entre las presiones del depósito y el punto de burbuja, densidad del fluido del yacimiento y la saturación de asfaltenos a condiciones del yacimiento. Aunque el diagrama de Boer diferencia los crudos estables de los inestables, se ha confirmado en los últimos años que las predicciones tienden a ser pesimista; ya que suponen que todo el yacimiento está saturado de asfaltenos. Lo anterior da como resultado que la precipitación de los asfaltenos tenga lugar en los casos en los que no existía el riesgo, es decir, un "falso positivo (Herrera, 2014)

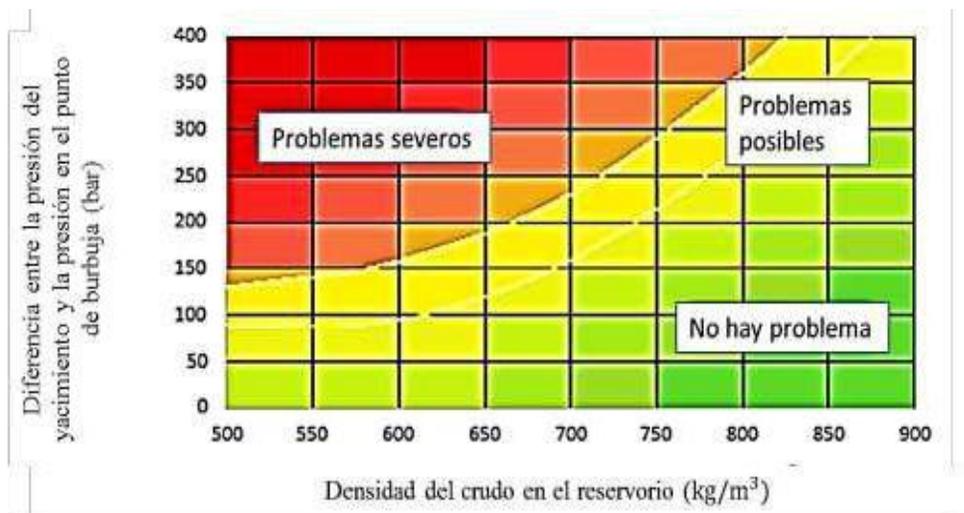


Fig. 2.29 Diagrama de Boer (Kallevik, 2014).

➤ Método ASIST

Permite la determinación de la tendencia de la inestabilidad de los asfaltenos al ser establecida como una serie de *n*-parafinas líquidas como los *n*-alcanos. Estos datos se emplean para predecir la estabilidad de los asfaltenos mediante la extrapolación lineal del parámetro de solubilidad inicial con respecto a la raíz cuadrada del volumen molar parcial de los agentes precipitantes. Esta tendencia se emplea para pronosticar las presiones iniciales de los asfaltenos durante la producción de petróleo a partir de experimentos de aceite stock-tanque (STO) (Creek et al., 2009). Los datos requeridos

son las condiciones PVT estándar para el fluido del yacimiento y el STO de la muestra, que se obtiene a partir de dos o tres titulaciones iniciales con diferentes n-parafinas a diferentes temperaturas en cada caso (Kian y Solaimany, 2014).

➤ Modelo Flory-Huggins

Permite conocer como ocurre la precipitación de asfaltenos en diferentes rangos de condiciones termodinámicas como presión y temperatura a partir de la solubilidad de los mismos. En este modelo las fracciones de asfaltenos se consideran una solución no ideal y tanto el equilibrio vapor / líquido (VLE) y el líquido / equilibrio líquido (LLE), de la teoría de las soluciones poliméricas se requieren para obtener la cantidad de asfaltenos precipitados. En este modelo no se considera la naturaleza micelar de la asfaltenos y se emplea la ecuación de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong) para la estimación de las propiedades de los componentes de la muestra y los datos del equilibrio. Finalmente, la cantidad de precipitación se calcula por la diferencia entre la cantidad total de los asfaltenos presentes en el crudo inicialmente y la solubilidad de los asfaltenos a las condiciones dadas. La medición del parámetro de solubilidad requerido en el modelo puede ser estimado con la técnica del índice de refracción (Lohie et al., 2014).

❖ Estimación computacional

➤ APDS (Asphaltene Precipitation Deposition Software)

Construido por Cundar (2013), es un simulador que integra varios módulos para predecir mediante modelos termodinámicos de equilibrios liquido-vapor y liquido-líquido, la cantidad de asfaltenos precipitados, la presión Onset y el radio de impacto del daño en el yacimiento. El simulador requiere como datos iniciales para su funcionamiento las propiedades del crudo, las propiedades de los asfaltenos y las propiedades del yacimiento. Muestra valores cercanos a la presión Onset y a través de este se calcula el radio de impacto, en donde a medida que aumenta la longitud del pozo, el daño disminuye hasta la distancia del valor Onset. Ariza et al. 2012 desarrollaron un software similar en el mismo año a diferencia que este, además calcula el envolvente de precipitación de asfaltenos.

➤ ADEPT (Development of Asphaltene Deposition Tool)

Predice la presión donde se empiezan a depositar los asfaltenos, además da un valor estimado de la magnitud de la deposición de estos en el pozo, mediante curvas estadísticas. Los cálculos son realizados por balances de masa, modelos termodinámicos y datos experimentales proporcionados al simulador (Anju, 2011).

➤ PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory)

Simula con valores promedios y mediante ecuaciones de estado cubicas la presión de burbuja en la cual ocurre la precipitación de asfaltenos, así como también las curvas correspondientes y diagramas en 3D. Este ha demostrado buenos resultados para simular el punto de inicio y modelar además el efecto de la inyección de gas en estas fracciones pesadas del petróleo teniendo en cuenta el componente de luz en la fase líquida, si este disminuye la presión de burbuja disminuye y se nota normalmente en un diagrama P-T (Panuganti et al., 2012; Samer et al., 2013).

➤ MULTIFLASH GUI

Se basa en la ecuación cubica de estado RKSA con un término adicional que permite describir la agregación de asfaltenos y su solvatación por la desestabilización de las moléculas de resina. Los parámetros del modelo fueron desarrollados mediante estudios de mediciones experimentales de la depositación, floculación y precipitación de asfaltenos en titulación con heptano, incluyendo datos de empresas privadas y públicas. Este simulador está destinado para el cálculo de las condiciones en las cuales ocurre el proceso de precipitación de asfaltenos en aceites vivos, teniendo como datos de entrada principalmente, la composición del crudo, la temperatura del yacimiento y los resultados del análisis SARA (Padilla y Watt, 2015).

❖ Método de la Mancha

Este método consiste en la observación de las manchas formadas por una gota de muestra (crudo + solvente aromático + diluyente) sobre un papel de filtro; si los asfaltenos se encuentran bien dispersos se ve una mancha de color uniforme. Si estos ya han precipitado exhibe una aureola central de color más oscuro. La muestra se

prepara pesando aproximadamente 3 g de muestra de crudo, que luego es diluida con el solvente en una relación volumétrica 50:50 aproximadamente. Posteriormente utilizando una bureta se agregan alícuotas del diluyente a la dilución crudo-solvente, agitando el sistema continuamente 1 minuto, por cada ml agregado. Luego, se coloca una gota de la mezcla sobre un papel de filtro, observando el aspecto de la mancha dejado por la gota. Las alícuotas del diluyente se siguen agregando hasta obtener en la mancha sobre el papel, una aureola central más oscura que indica la precipitación de asfaltenos (Gafanhao y Delgado, 2008). El punto de precipitación en caso de usar el C<sub>7</sub>, el cual representa el diluyente más drástico debido a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción, es calculado aplicando la siguiente ecuación:

$$\%C_7 \text{ para precipitar} = \left( \frac{\text{Masa de C}_7 \text{ agregado}}{\text{Masa de crudo} + \text{Masa de C}_7 \text{ agregado}} \right) \times 100 \quad (15)$$

#### **2.4.7. Estrategias de control de la precipitación de asfaltenos**

Una vez que los asfaltenos son depositados estos son muy difíciles y costosos de remediar, en la mayoría de los casos lo mejor es evitar su floculación, teniendo en cuenta que el depósito de asfaltenos producirá una pérdida en la productividad del pozo. Con respecto a las estrategias de control de la precipitación, se han propuesto una serie de tecnologías incluidas en las siguientes seis categorías, cuya finalidad es lograr la prevención y moderación de la severidad de la problemática (Padilla y Watt, 2015). Muchos de estos métodos involucran cambiar las condiciones de producción para mantener al petróleo fuera del umbral de precipitación: cambios en el esquema de producción, métodos de tratamiento químico, métodos de tratamiento eléctrico, técnicas de tratamiento mecánico, técnicas de tratamiento térmico y métodos de tratamiento biológico.

##### **❖ Cambios en el esquema de producción**

En esta categoría se sugiere modificar la presión de operación, la temperatura y/o la tasa de producción para evitar las condiciones en las que tiene lugar la precipitación de asfaltenos. La temperatura, la presión del flujo en la cabeza del pozo, y la relación gas-aceite son parámetros que pueden ser modificados por los cambios ocurridos en

el tamaño de la tubería y del estrangulador, la estimulación del pozo y el aislamiento del espacio anular. Otras alternativas involucradas en el esquema de producción son la reducción de la cizalladura, la eliminación de las sustancias incompatibles presentes en las corrientes de crudos asfálticos, la reducción de la caída de presión en la planta de producción y la neutralización de las fuerzas electroestáticas (Manzoori, 2010).

#### ❖ Métodos de tratamiento químico

Son los métodos más comunes para la remoción de asfaltenos; ya que pueden utilizarse para tratar las depositaciones tanto en el pozo como en las formaciones productoras. Con frecuencia muchas sustancias químicas comerciales están disponibles por diversas compañías para disolver los asfaltenos depositados. Sin embargo, todos los tipos de tratamientos químicos, implican la vigilancia de la seguridad medioambiental por los riesgos de explotación y fuego que pueden desarrollar estas sustancias, debido a los bajos puntos de inflamación que poseen, además de generar problemas de corrosión en líneas de proceso y equipos importantes (Padilla y Watt, 2015).

#### ➤ Solventes

Dávila (2012) desarrolló una invención de un aditivo petrolero manejador de fracciones de asfaltenos, caracterizado por tener una densidad de 0.86 g/ml y un punto de fusión de -5°C. Contiene en su formulación, mayoritariamente tolueno y en menores proporciones oleato de metilo, linoleato de metilo, entre otros, logrando un acoplamiento molecular permitiendo que el aditivo pueda ser mezclado en todo tipo de petróleo, especialmente en los pesados y extra pesados, estabilizando los asfaltenos presentes, manteniéndolos en suspensión y evitando su posterior precipitación en el fondo de pozos o tanques. Paragon™ Solvent (2008), tecnología desarrollada por Halliburton también está constituido principalmente por disolventes aromáticos xilenos, es usado en depósitos sólidos o semisólidos en donde se pueden precipitar tanto asfaltenos como parafinas en las caras de tanques o tubos. Paragon™ Solvent es uno de los componentes del Paragon Acid Dispersión (PAD™) (2008),

además contiene ácido y un agente tensioactivo o dispersante. PAD <sup>TM</sup> disuelve residuos orgánicos, en tanto que el ácido reacciona para excluir los depósitos de cal o para aumentar la permeabilidad. Debido a la limitación reglamentaria sujeta y la ineficiencia económica que acarrea el uso de disolventes aromáticos, Taylor et al. (2015) desarrollaron la invención de un método de prevención y remediación de asfaltenos en pozos y líneas de producción, que incluye un disolvente que comprende 75% en moles de sulfuro de di metilo, el cual es miscible con la mayoría de las fracciones pesadas del petróleo, excepto las parafinas. La tecnología Residuum Oil Supercritical Extraction de KBR (ROSE) se basa en el uso de alcanos como disolvente, especialmente propano, butano y pentano con el fin de separar y prevenir depósitos de asfaltenos, obteniendo productos de mejor calidad. La separación se realiza por encima del punto crítico del solvente teniendo como ventaja que este pueda ser removido con un menor consumo de energía.

#### ➤ Inhibidores

Esta tecnología ayuda al control de depósitos de asfaltenos y puede ser colocado por tratamientos de compresión, por inyección continua o con otro fluido de estimulación. Pueden reducir el número de tratamientos de control necesarios durante la vida del pozo. Las resinas de sábila como agente inhibidor en la floculación y precipitación de asfaltenos fue desarrollado y evaluado por Lara, et al. (2010) usaron ocho productos químicos comerciales, los cuales se compararon con la mezcla obtenida de la resina de sábila. La aplicación del producto elaborado ejerce un efecto sobre el umbral de floculación de asfaltenos causando un aumento del mismo como consecuencia de la estabilización de cada una de las muestras de crudo, resultando el tiempo de contacto un factor determinante. En un estudio similar a nivel de laboratorio se evaluó el uso de un agente inhibidor pero en base de la resina de árbol de aceite, llegando a la conclusión que el producto elaborado no se comportó como un agente inhibidor de la floculación, sino como un precipitante de asfaltenos, es decir, se logró una desestabilización en la muestra de dichas fracciones pesadas del petróleo. El resorcinol dodecyle (DR) y el aceite de avellana fueron estudiados por

Kian y Solaimany (2014) con el fin de determinar cuál de los dos inhibidores en presencia de tolueno y heptano se comportaba como un agente eficaz en la inhibición de asfaltenos, resultando el DR más eficaz. Sin embargo el aceite de avellana posee propiedades para inhibir la sedimentación y posterior precipitación de asfaltenos cuando se administra en concentraciones elevadas.

#### ➤ Dispersantes

Investigaciones han demostrado que la estabilidad de los asfaltenos en los crudos se debe a que estos se encuentran rodeados de resinas, las cuales interactúan con los coloides manteniéndose los asfaltenos dispersos en el crudo. Rodríguez, et al. (2012) evaluaron el uso de la resina de árbol de aceite (*Copaifera officinalis*) como agente dispersante de asfaltenos, obteniendo la resina por medio de un retro evaporador y posteriormente determinaron características importantes para el estudio como la densidad, la viscosidad y la gravedad específica, las cuales sirvieron para elaborar un producto químico de la mezcla obtenida. Este producto a base de la resina del árbol de aceite se comparó con el producto comercial base llamado xileno a fin de obtener cuál de los dos resulta ser más eficiente como dispersantes de asfaltenos; para esto necesitaron dos muestras de crudo a las cuales se les realizó su caracterización y determinación del umbral de precipitación usando el método óptico y añadiendo cierta cantidad de heptano (agente precipitante) usando diferentes concentraciones, seguidamente determinaron la capacidad de dispersión del producto elaborado estableciendo su eficiencia y comparándola con la capacidad de dispersión del solvente orgánico comercial (xileno). Los resultados mostraron que la aplicación del producto químico a base de la resina de aceite generó una variación positiva en la capacidad de dispersión del producto químico a medida que se aumenta la concentración aplicada, siendo entonces el tiempo de contacto y la composición factores determinantes en la eficiencia de dispersión de asfaltenos.

Por otra parte, Goual et al. (2014) mostraron como los alquifenoles afectan la estructura de los flóculos de asfaltenos favoreciendo estructuras filamentosas en vez de estructuras globulares, demostrando ser un dispersante eficaz. Goual y Sedghi

(2015) comparó el anfifilio no iónico (alquifenoles) con uno iónico el ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA) obteniendo como resultado que los dos dispersantes favorecen estructuras filamentosas pero DBSA formaron filamentos gruesos con ramificaciones laterales cortas lo cual lo hace ser más eficiente como dispersante de asfaltenos.

#### ❖ Combinados

Fue inventada por Wilkes et, al. (2010), quién empleó una composición que comprende un aceite lubricante y un dispersante principalmente. Siendo útil en la reducción e inhibición de la formación de depósitos de asfaltenos, así como su floculación y precipitación en líneas de tuberías de aceite o en equipos industriales, de refinería, petroquímicos y marinos donde cruce un fluido de hidrocarburo. Un estudio similar se desarrolló en 2011, consistía en una composición lubricante de motor diésel marino que además actúa como dispersante de asfaltenos, contiene un detergente derivado de un alquil-fenol y el dispersante, un átomo de nitrógeno y por lo menos un heteroátomo. La síntesis de las resinas fenol formaldehído con y sin etoxilación, con una doble función: que pueda ser usada como desmulsionante y al mismo tiempo como dispersante, para tratar simultáneamente la emulsión y el problema de precipitación de asfaltenos fue estudiado por Palacios (2011) en compañía de la empresa Lipesa, S.A. Esta última, fue la proveedora del tratamiento de control químico para la industria petrolera, por tanto usaron el método estándar de síntesis de la compañía y además, uno propuesto por el autor para posibles comparaciones, empleando un reactor piloto y variando las condiciones de reacción y catalizadores. Las resinas obtenidas, fueron caracterizadas fisicoquímicamente y evaluadas en tres muestras de petróleo: pesado, mediano y liviano. Los resultados mostraron que la resina sintetizada con el método propuesto presentó un mejor rendimiento a concentraciones bajas como dispersante de asfaltenos en comparación con la resina sintetizada con el método estándar.

Por otro lado, la resina etoxilada fue la más eficiente como desmulsionante para deshidratar las muestras de petróleo pesado. Tienen las ventajas de proporcionar

control de parafina, ahorran espacio en las plataformas en alta mar y reducen el riesgo ambiental. En la tabla 2.10 se observan algunos aditivos para el control de la deposición de asfaltenos de la Empresa Lubrizol.

Tabla 2.10 Aditivos para el control de la depositación de asfaltenos de la Empresa Lubrizol.

PRODUCTO	DESCRIPCIÓN QUÍMICA	APLICACIONES
Anedco™ AF-9258	Dispersante de éster. 80% Lubrizol 5948 en nafta altamente aromática (HAN)	Control de asfaltenos en diferentes tipos de crudos.
Anedco™ AF-9648	Dispersante de éster. 80% Lubrizol 5938C en HAN	Control de asfaltenos en diferentes tipos de crudos.
Lubrizol™ 5938C	Dispersante de éster	Control de asfaltenos en diferentes tipos de crudos.
Lubrizol™ 5948	Dispersante de éster	Control de asfaltenos en diferentes tipos de crudos.
FloZol™ 2252	Fenol polialquilado. Depresor del punto de fluidez y dispersante de cera	Control de asfaltenos e inhibidor de parafinas
FloZol™ 2252H	Fenol polialquilado. Punto de inflamación elevado. Depresor del punto de fluidez y dispersante de cera	Control de asfaltenos e inhibidor de parafinas. Diseñado para operaciones en alta mar cuando se aplican especificaciones ambientales estrictas sobre la inflamabilidad.
FloZol™ 2252D	Fenol polialquilado. Depresor del punto de fluidez y dispersante de cera	Control de asfaltenos e inhibidor de parafinas y asfaltenos. Diseñado para reducir los requerimientos de dilución de solventes en ambientes de producción de baja temperatura
FloZol™ 2252HWT	Fenol polialquilado. Depresor del punto de fluidez y dispersante de cera	Control de asfaltenos e inhibidor de parafinas y asfaltenos. Diseñado para la inyección de químicos en climas más fríos. Inhibidor de parafina y asfaltenos en combinación.

#### ❖ Técnicas de tratamiento mecánico

Consisten en una serie de técnicas que proporcionan buena limpieza, seguridad y un daño mínimo a la formación. Sin embargo, suelen ser costosas y restringidas para los equipos de producción pero no para la formación productora, por lo tanto su aplicación es limitada. Son tecnologías muy apropiadas cuando el volumen de los asfaltenos es demasiado grande para ser removidos por medio de un solvente o si la tubería se encuentra totalmente obstruida por los depósitos de asfaltenos y estos no pueden ponerse en contacto con los solventes. Estos métodos incluyen el pelado manual, el rascado, las vibraciones y remoción mecánica aplicadas por medio de raspadores de barra y guaya fina, raspadores de línea de flujo, pistón raspador de libre-flotación y tuberías de guaya fina (Figura 2.30). Algunas estrategias hidráulicas como la creación de un diferencial de presión a través del taponamiento para desalojar los depósitos, también se tienen en cuenta en esta categoría de tratamientos de limpieza (Zullian, 2015).



Fig. 2.30 Instrumento de remoción mecánica: brush pig (Mansoori, 2010)

#### ❖ Técnicas de tratamiento térmico

En esta categoría de tratamientos se derivan la lubricación caliente, los calentadores hoyo abajo de agua o vapor, la combustión in situ, los microondas de calefacción y el uso de reacciones químicas exotérmicas. La lubricación caliente consiste en inyectar crudo, vapor, agua o gas caliente para remover los depósitos de asfaltenos de un pozo. Esta estrategia genera como consecuencia daños a la formación y no es adecuado si los depósitos acumulados son grandes. Esta técnica se lleva a cabo mediante la circulación en el pozo, conductos, o mediante la inyección en la formación; funciona por fusión de los depósitos orgánicos. Por lo tanto, es importante asegurar que los depósitos fundidos no se vuelvan a depositar en otra parte de la formación. Para ello se tiene en cuenta el momento en el cual el fluido caliente introducido a la formación se satura con parafinas fundidas, y cuando la temperatura de formación es menor que el punto de enturbiamiento del fluido caliente (Mansoori, 2010). Los calentadores hoyo abajo representan una fuente continua de calor que puede usarse para fundir los depósitos de asfaltenos o de parafina en el pozo o en la tubería a través de un tiempo determinado, luego el material fundido puede ser bombeado a la superficie con la producción de petróleo (Padilla y Watt, 2015).

#### ❖ Métodos de tratamiento biológico

Estos consisten en la aplicación in situ de las bacterias anaerobias y aeróbicas; e incluso los hongos. Estos métodos de tratamientos pueden reducir los asfaltenos en moléculas más ligeras mediante la biodegradación. Se sabe que los organismos capaces de llevar a cabo estos procesos están muy extendidos en la naturaleza. Sin embargo, necesitan ser identificados, aislados y cultivados en el laboratorio para que sean capaces de biodegradar grandes cantidades de depósitos asfálticos. El proceso es relativamente lento y puede requerir meses o años hasta que los microorganismos puedan degradar una cantidad significativa de los asfaltenos, esto se debe al elevado peso molecular y la compleja estructura química que presenta estos compuestos, así lo destaca Izquierdo (2013). Durante tal biodegradación, las especies adecuadas de bacterias, hongos, etc., metabolizan a los asfaltenos como fuente de carbono y energía, así lo demostraron Uribe et, al. (2011). Fernández et, al. (2008), dan una visión con respecto a los microorganismos más facultados para degradar moléculas de asfaltenos, en su investigación destacan que los microorganismos destinados para este fin pueden ser de tipo aerobios y anaerobios; sin embargo, los primeros tienen un metabolismo más débil y atacan sólo moléculas pequeñas, y tienden a realizar una biodegradación oxidativa; mientras que los microorganismos anaerobios son adecuados para atacar moléculas más grandes, ya que su metabolismo es más fuerte y están preparados para soportar este tipo de gasto energético y por lo tanto hacen una biodegradación reductiva.

En términos generales, la biodegradación como técnica de eliminación de los hidrocarburos no volátiles del petróleo, es una alternativa efectiva y económica con respecto a otras estrategias de eliminación. Sin embargo, su efectividad depende del establecimiento de las condiciones que más favorecen el crecimiento y desarrollo de los microorganismos, como son el pH, la temperatura, la concentración y cantidad del contaminante (en este caso los asfaltenos), según lo planteado por Loya (2013).

# CAPÍTULO III

## DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA Y DE YACIMIENTOS

### 3.1. Descripción geológica

#### 3.1.1. Cuenca Oriental de Venezuela

La Cuenca Oriental de Venezuela está ubicada en la zona centro-este del país (fig. 3.1), formando una depresión topográfica y estructural limitada al norte por el Cinturón Móvil de la Serranía del Interior Central y Oriental; al sur por el Río Orinoco, desde la desembocadura del Río Arauca hacia el este hasta Boca Grande, siguiendo de modo aproximado el borde septentrional del Cratón de Guayana; al este de la cuenca continúa por debajo del Golfo de Paria, incluyendo la parte situada al sur de la Cordillera Septentrional de la Isla de Trinidad y se hunde en el Atlántico al este de la costa del Delta del Orinoco, y al oeste, limita con el levantamiento de El Baúl y su conexión con el Cratón de Guayana, que sigue aproximadamente el curso de los ríos Portuguesa y Pao. Cubre un área aproximadamente de 153.000 km<sup>2</sup>, es la más extensa y primera en importancia (González de Juana et al., 1980).



Fig. 3.1 Ubicación geográfica de la Cuenca Oriental de Venezuela (Madrid, 2009).

Comprende las zonas petroleras de los estados Anzoátegui, Monagas, Guárico, Sucre, Delta Amacuro y al sur la Faja Petrolífera del Orinoco (González de Juana et al. 1980).

A continuación se muestra en la figura 3.2 la columna estratigráfica de la cuenca en estudio donde se ve reflejado lo anteriormente mencionado.

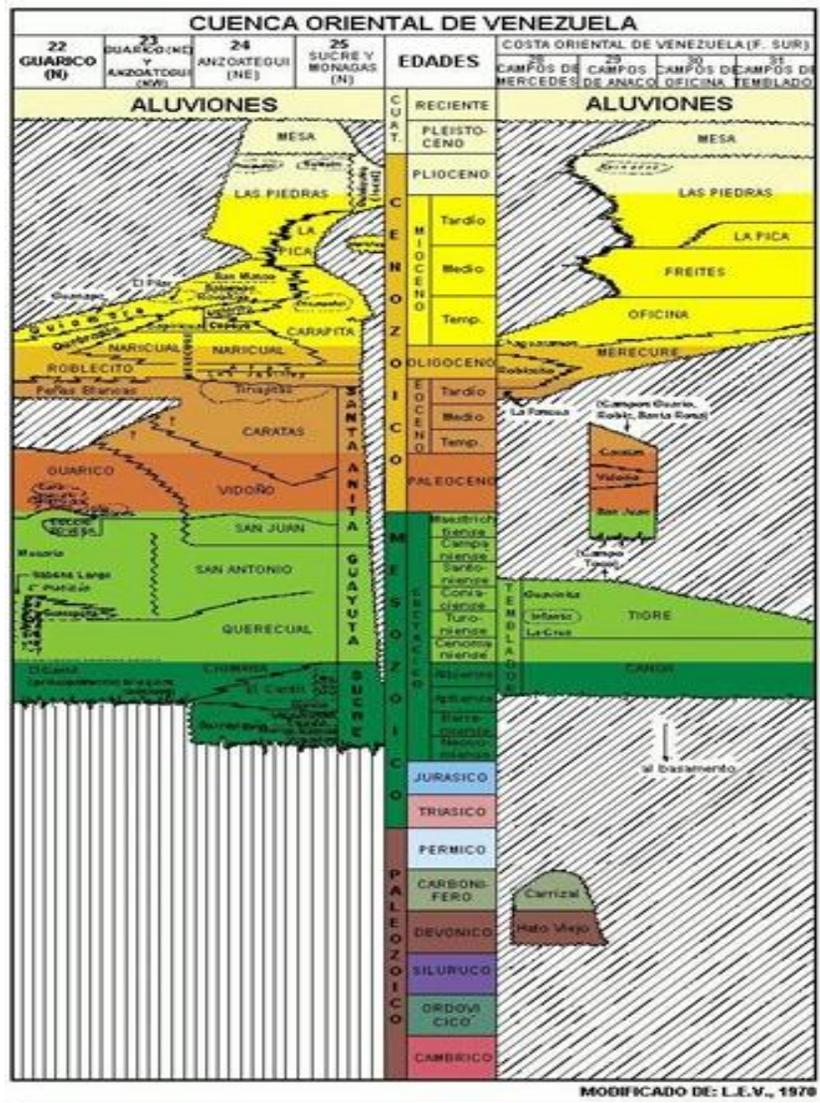


Fig. 3.2 Columna estratigráfica de la Cuenca Oriental (Madrid, 2009).

Por otra parte, basándose en sus características sedimentológicas, tectónicas y estratigráficas la Cuenca Oriental se subdivide en dos subcuencas, a saber: subcuenca de Guárico, y subcuenca de Maturín (Madrid, 2009).

La subcuenca de Guárico comprende los campos ubicados en el Estado Guárico y parte del norte del Estado Anzoátegui. Las principales trampas son combinaciones de tipo estructural (fallas extensionales) y estratigráficas (canales), en los campos alejados del frente de corrimientos. La roca madre principal (Grupos Guayuta y Temblador). Los principales campos petroleros de esta subcuenca son: Palacio, Las Mercedes, Yucal-El Placer, Tucupido, El Jobal, Socorro y Macoya. Así mismo, los sellos lutíticos más importantes se encuentran dentro de las mismas unidades yacimiento, como Roblecito, Chaguaramas y Oficina (Singer et al., 1997).

La subcuenca de Maturín constituye la principal unidad petrolífera de la Cuenca Oriental. Podría afirmarse que la deformación estructural y los acuñaamientos de las unidades estratigráficas hacia el sur definen dos dominios operacionales: uno al norte del Corrimiento de Pirital y otro al sur (fig. 3.3).

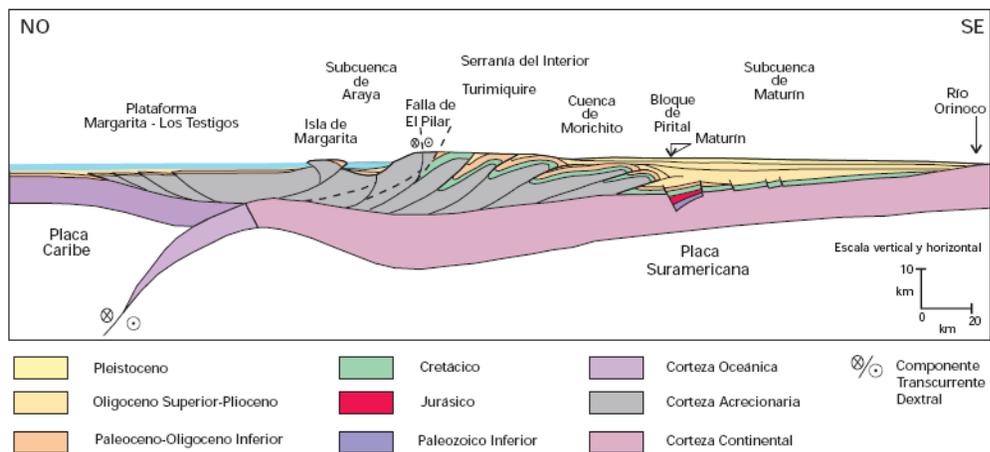


Fig. 3.3 Corte geológico conceptual noroeste-sureste desde la Plataforma Margarita-Los Testigos hasta el Río Orinoco (Singer et al., 1997).

La estratigrafía de la Serranía del Interior Oriental representa en buena parte la sedimentación del flanco norte de la subcuenca de Maturín, una espesa y compleja secuencia sedimentaria que abarca desde el Cretácico Inferior hasta el Pleistoceno.

(Singer et al., 1997). La roca madre principal se encuentra representada por el Grupo Guayuta, particularmente la Formación Querecual. Aunque no se descarta el aporte de secuencias más jóvenes, con materia orgánica de afinidad continental (la superficie de la Formación Naricual es muy carbonosa, por ejemplo) (Singer et al., 1997). Los yacimientos más importantes son de edad terciaria; en los campos del Norte de Monagas están constituidos por las Formaciones Carapita, Naricual, Los Jabillos y Caratas. También se han encontrado buenos yacimientos en las areniscas de la Formación San Juan (Cretácico Tardío), y en unidades tan jóvenes como las Formaciones La Pica (Mioceno) y Las Piedras-Quiriquire (molasa mio-pliocena). Hacia el sur de la subcuenca de Maturín, en los campos de Oficina en Anzoátegui y sus equivalentes orientales en Monagas, los yacimientos importantes se encuentran en las Formaciones Merecure y Oficina, con sellos de lutitas extensas dentro de estas mismas unidades; la Formación Freites suprayacente también constituye un sello regional de gran importancia. Los principales campos petrolíferos de esta Subcuenca son: los del Área Mayor de Oficina, Quiamare, Jusepín, El Furrial, Orocual, Boquerón, Quiriquire y Pedernales (Singer et al., 1997). En su límite sur, la subcuenca también incluye la Faja Petrolífera del Orinoco, con yacimientos neógenos y roca madre cretácica, con migración distante a lo largo y a través de la discordancia Cretácico-Neógeno y Basamento-Neógeno (Singer et al., 1997).

### **3.1.2. Faja Petrolífera del Orinoco**

La FPO Hugo Chávez Frías está dividida en cuatro zonas operativas denominadas Boyacá (antiguamente Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antiguo Hamaca) y Carabobo (antes Cerro Negro), de Oeste a Este, tal como lo indica la figura 3.4, representa el borde meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, paralela al río Orinoco, sobre una superficie aproximadamente de 55.694 Km<sup>2</sup>. Las rocas que la constituyen presentan edades que abarcan desde el Precámbrico al Reciente y están afectadas por varios períodos de tectonismo que originaron eventos regionales y favorecieron grandes acumulaciones de petróleo en trampas estratigráficas (Audemard et al., 1985).



Fig. 3.4 Faja Petrolífera del Orinoco (SINCOR, 2007).

La columna sedimentaria del Terciario en la FPO está constituida por tres ciclos sedimentarios de transgresión-regresión, junto con la Formación Las Piedras (Plioceno). El ciclo 1 del Oligoceno incluye tres unidades litoestratigráficas correspondientes a las formaciones La Pascua, Roblecito (punto máximo de transgresión) y Chaguaramas. Los ciclos 2 y 3 pertenecen al Mioceno, los cuales han sido subdivididos en 5 unidades litoestratigráficas, representando los mayores intervalos de alternancia de areniscas y lutitas. Los ciclos 2 y 3 tienen su máximo de transgresión en el Mioceno medio y los constituyen la Formación Oficina (Audemard et al., 1985).

Desde el punto de vista estructural, en la FPO el entrapamiento no está determinado por pequeñas estructuras locales (anticlinales y fallas), y se relaciona a acñamientos regionales de las formaciones que en combinación con estructuras de mayor escala favorecen la acumulación estratigráfica de los hidrocarburos (Audemard et al., 1985).

## **3.2. Descripción de yacimientos**

### **3.2.1. Delimitación del área de estudio - unidades estratigráficas**

A nivel de yacimiento y siguiendo la nomenclatura usada originalmente por Maraven (Filial de PDVSA) para el bloque Junín, se han establecido unidades estratigráficas codificadas con letras, donde F, E y D (de base a tope) se interpretan como dominadas por ambientes fluviales y con presencia de un acuífero muy grande, y las unidades C, B y A como dominadas por ambientes deltaicos y sin presencia de acuífero (Casas et al., 2007).

La división entre el intervalo fluvial (unidades F, E y D) y el intervalo deltaico suprayacente (unidades C, B y A) está basada en el cambio transicional desde ambientes continentales a un ambiente más deltaico con algunos pulsos de inundación. Este cambio puede observarse como una transición desde ambientes de relleno de canal y llanuras de inundación a ambientes más diversos de relleno de bahía, canales distributarios y llanuras de interdistributarias con alguna influencia marginal de mareas que puede aumentar a medida que progresa la transgresión (Casas et al., 2007).

El área de estudio se encuentra ubicada en el bloque Junín, el cual se encuentra en el Distrito Cabrutica, al sureste del Estado Guárico y al suroeste del Estado Anzoátegui, Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), con una superficie aproximada de 11.791 Km<sup>2</sup>, (figura 3.4). Así mismo, en la figura 3.5 se presenta la ubicación de las arenas D1/D2 a las cuales pertenecen las muestras en estudio, y en la figura 3.6 se presenta un registro eléctrico tipo gamma ray del pozo JX02S en la zona de estudio donde se deja evidencia de lo anteriormente mencionado.

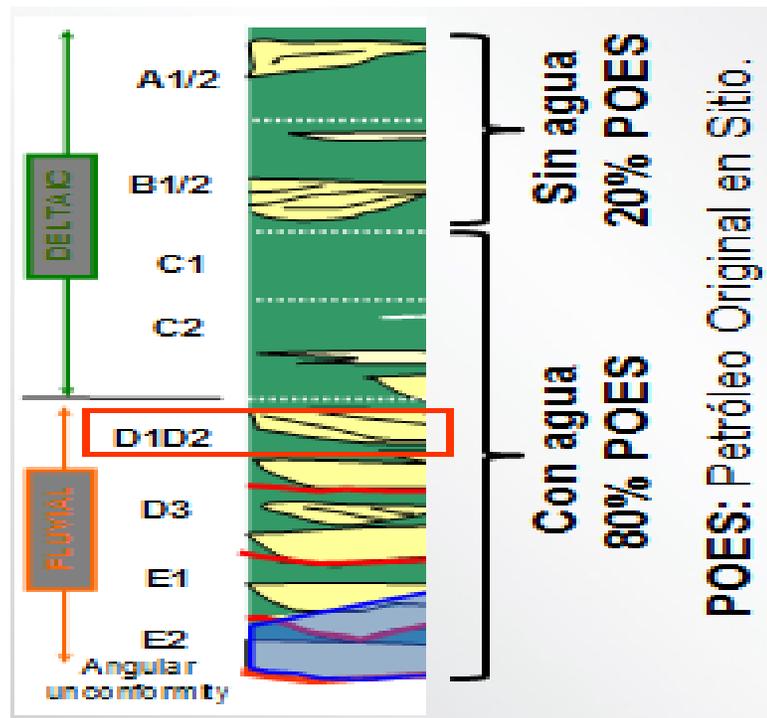


Fig. 3.5 Ubicación de las arenas D1/D2 (PDVSA, 2015).

Es importante mencionar que aproximadamente el 50% de los pozos de las arenas fluviales producen con corte de agua superior a 50%, la cual es una de las principales razones del bajo factor de recobro (FR) de estas arenas. Por otro lado, en las arenas deltaicas no poseen un acuífero asociado y actualmente han presentado niveles de presión bajas en áreas ya desarrolladas.

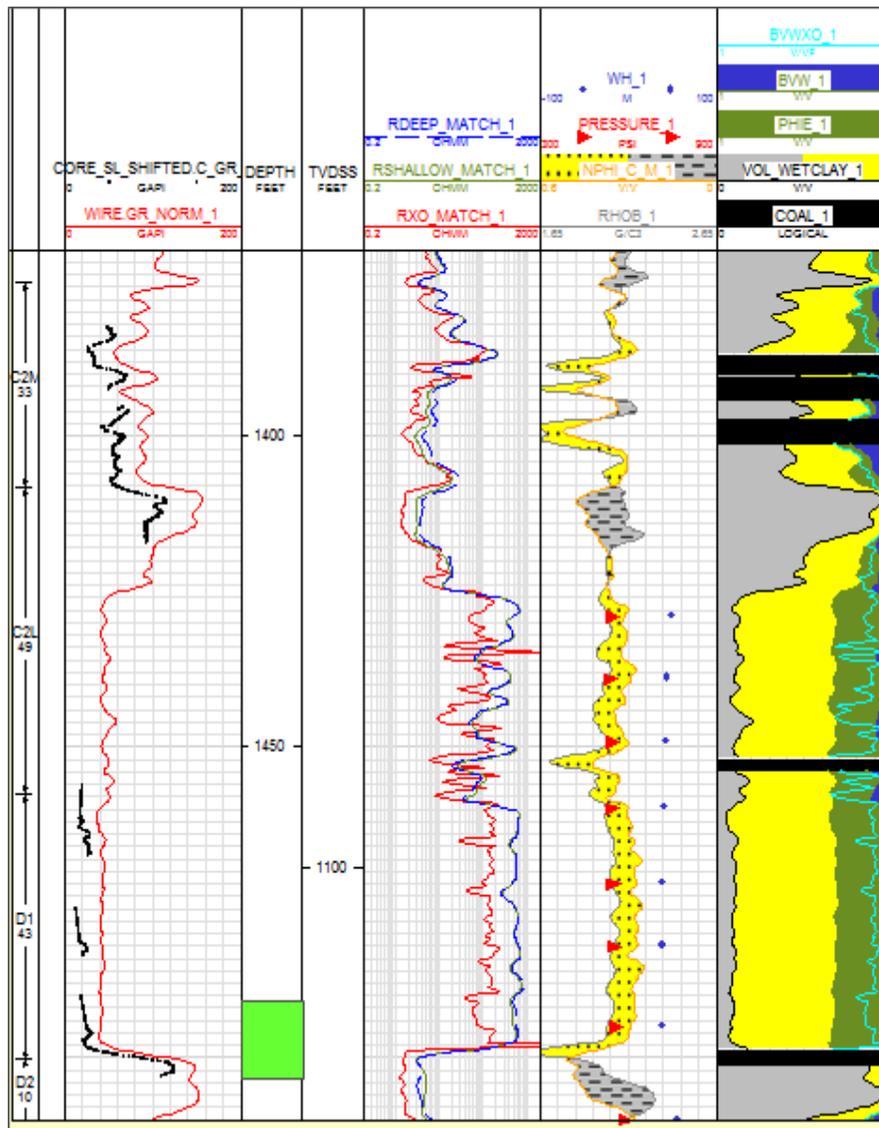


Fig. 3.6 Registro gamma ray del pozo JX02S, en el que se encuentran yacimientos depositados en las arenas D1/D2 (SINCOR, 2007).

La unidad D1 está interpretada como un intervalo fluvial de canales meandriformes, con posible influencia de marea hacia el tope, por lo tanto, las facies arenosas más espesas correspondían a barras de meandros. Así mismo la unidad D2, de espesor comprendido entre 30 y 70 pies, corresponde principalmente a ambientes fluviales de ríos entrelazados, y las facies interpretadas corresponden a: arcillas, carbones, paleosuelos, arenas de relleno de canal/barra y abanicos de rotura (Casas, 2007).

En la figura 3.7 se presentan una serie de gráficos de producción en una de estas arenas, los cuales sirven como soporte a la existencia de un acuífero infinito altamente activo presente en el área de estudio. Se presentan fuertes incrementos del corte de agua, así mismo la restauración de la presión de fondo, puede llegar a ser igual o mayor a la presión inicial. Además, se infiere que el aporte de bacterias aeróbicas en sus aguas meteóricas podría ser el causante de la alteración de los crudos que sufren muchos de los yacimientos en esta zona.

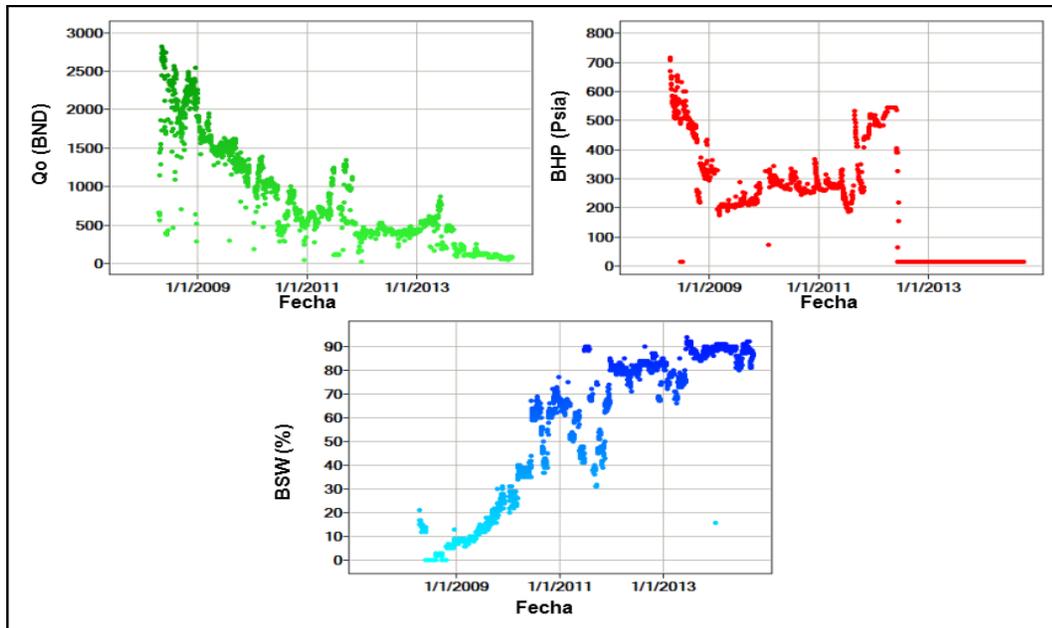


Fig. 3.7 Indicativos de la existencia de un acuífero de alta energía en la zona estudiada (PDVSA, 2015).

Adicionalmente en la figura 3.8, se presenta un mapa geográfico donde se observa la dirección de movimiento del acuífero anteriormente mencionado ubicado en la zona de estudio, con un claro contacto inclinado y buzamiento hacia al noreste.



Fig. 3.8 Mapa geográfico mostrando el acuífero altamente activo en la zona de estudio (PDVSA, 2015).

### 3.2.2. Características generales de los crudos

Las muestras de crudos correspondientes a los pozos A y B, son de crudo extrapesado y pertenecen a los yacimientos de las arenas D1/D2. Poseen gravedades API comprendidas entre 8° - 10° API y un contenido de azufre entre 3,0 y 4,5%. Así mismo, la viscosidad de estos crudos es alta y variable tanto areal como verticalmente (PDVSA, 2010). En la figura 3.9, se presenta una tendencia de la variación areal de la viscosidad de crudo derivada de estudios previos, donde se observa que ésta tiende a incrementar hacia la zona central y hacia la zona sur.

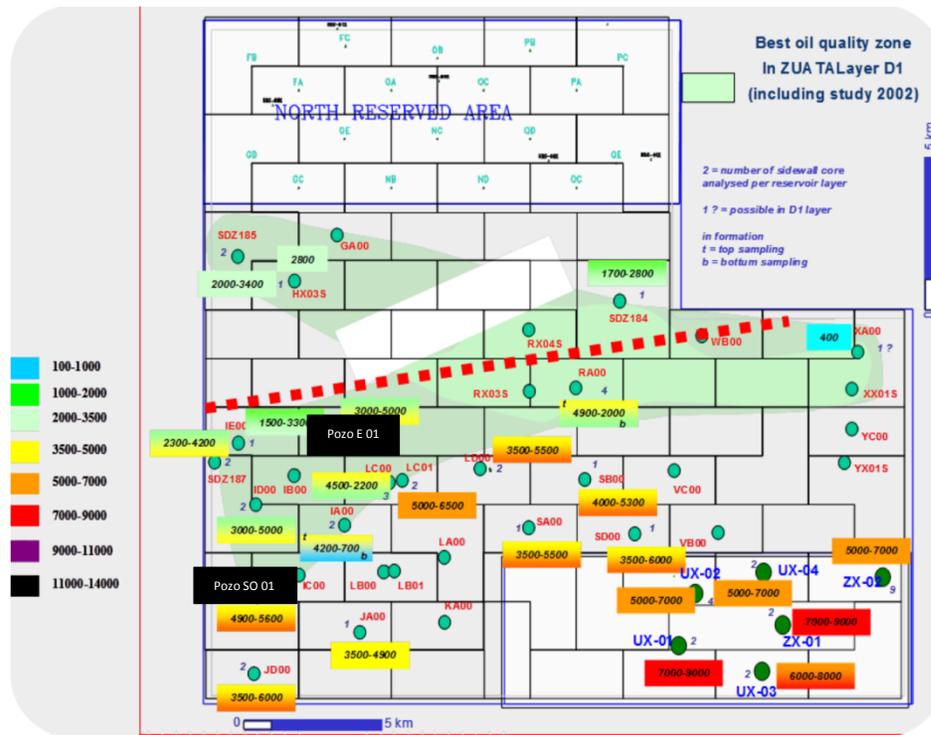


Fig. 3.9 Distribución areal de la viscosidad en el bloque Junín (PDVSA, 2010).

En la figura 3.10, se presenta un estudio en los pozos ubicados hacia el suroeste y este del área de estudio SO01 y E01, los cuales arrojaron valores de viscosidad de crudo que indicarían posible nivel de alteración de la calidad de los mismos, la viscosidad de estos tiende a aumentar (incrementando con la profundidad) a medida que se acerca más a las zonas de agua. Los resultados mostrados en esta evaluación no aportaron mayor evidencia de esta hipótesis inicial.

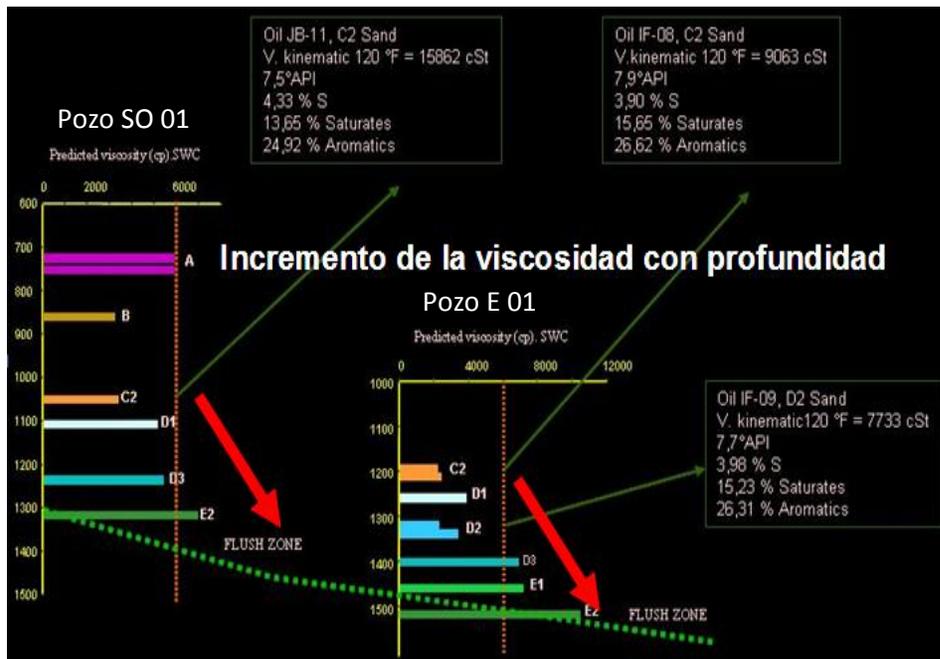


Fig. 3.10 Distribución vertical de la viscosidad en el bloque Junín (PDVSA, 2010).

### 3.2.3. Características de explotación del campo

El campo petrolífero de donde provienen los pozos A y B con las muestras, comprende una superficie de aproximadamente 400 km<sup>2</sup> en el bloque Junín, dentro de los límites geográficos del Estado Anzoátegui (Casas et al., 2007). En cuanto a pozos perforados en el área, este campo cuenta con aproximadamente 905 pozos. Debido a las estrategias de desarrollo de diseño original, historial de producción (crudo, gas y agua), y calidad de los crudos, el campo se ha dividido en 3 grandes áreas (Principal, Norte y Sur), siendo estas dos últimas de desarrollo más reciente y de donde provienen las muestras de los pozos A y B en estudio. En la figura 3.11 se observa la distribución de estas áreas y la ubicación de las macollas Norte 1 (N1) y Sur 1 (S1).

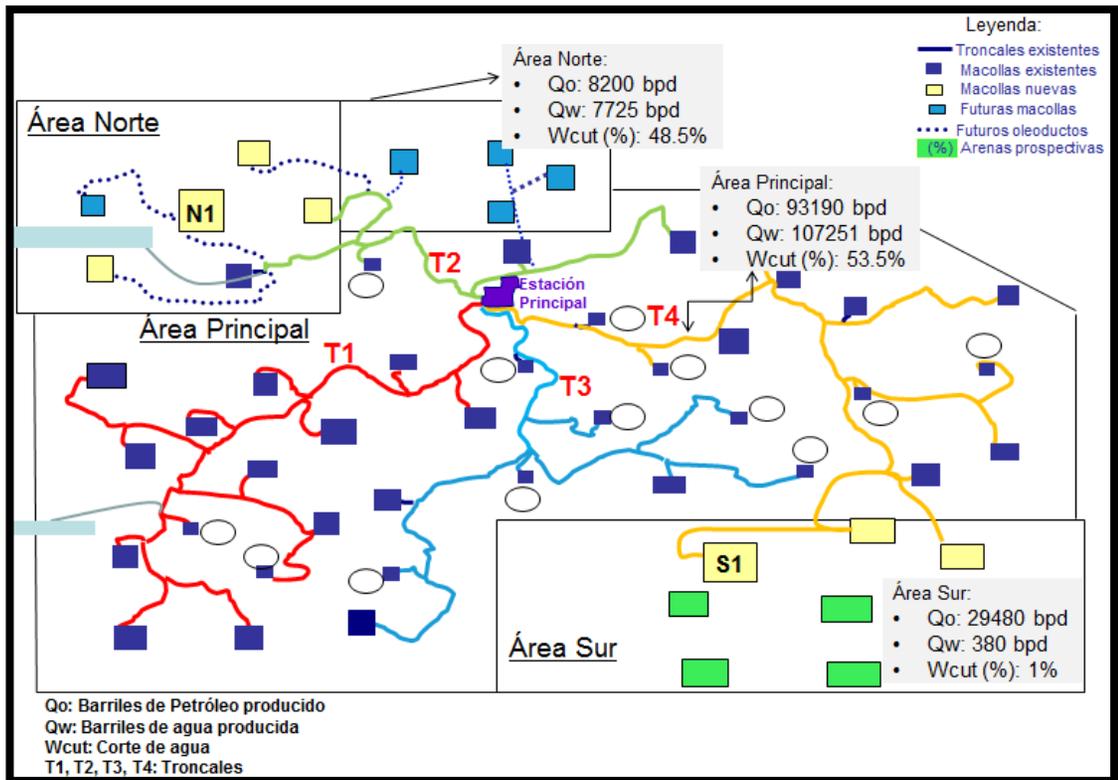


Fig. 3.11 Distribución de las áreas de estudio en el bloque Junín.

Para una mejor orientación sobre los pozos en estudio se presentan las figuras 3.12 y 3.13, donde se observa la ubicación de los pozos A y B, en las macollas N1 y S1, respectivamente.

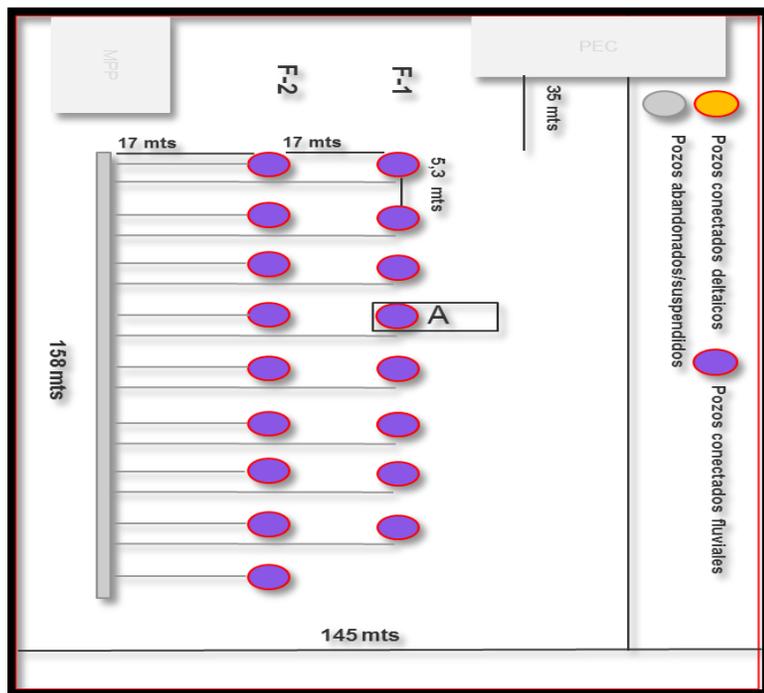


Fig. 3.12 Distribución de los pozos en la macolla N1, ubicada en el área norte del campo en estudio, bloque Junín.



Fig. 3.13 Distribución de los pozos en la macolla S1, ubicada en el área sur del campo en estudio, bloque Junín.

#### **3.2.4. Sistema de producción del campo**

El sistema de producción y explotación de estos campos con crudos extrapesados, requieren de diluyentes para poder extraer el crudo y transportarlo, debido a sus altas viscosidades.

Los pozos horizontales están agrupados en macollas. Cada macolla típica actualmente incluye de 6 a 24 pozos (con posibles extensiones dependiendo del caso), dispuestos en un patrón regular de ubicación. La inyección de diluyente es efectuada al nivel de superficie o en el fondo del pozo, para facilitar el transporte del crudo. Se diseña la tasa de flujo del diluyente con la finalidad de producir con el crudo una mezcla de una gravedad de aproximadamente 16 °API, a la tasa de flujo máxima (PDVSA, 2013).

Las macollas están ubicadas a una distancia de unos 10 Km de la estación principal, y tienen un cabezal distribuidor de diluyente, un cabezal recolector de fluidos de producción de los pozos, un medidor de flujo multifásico para permitir que cada pozo se pruebe semanal, mensual y/ quincenalmente de acuerdo al régimen de prueba definido por yacimientos en función del índice de productividad de cada pozo, y un cabezal recolector del gas de casing. Además es de vital importancia mencionar que hay tuberías troncales que recorren cada zona del campo y conectan a las macollas con la estación principal (PDVSA, 2013).

En el cabezal de pozo, el crudo extrapesado es producido por levantamiento artificial por medio de BCP (Bombas de Cavidad Progresiva) colocadas en el fondo del pozo. Este crudo extrapesado es diluido con nafta, crudo Mesa u otro para reducir la viscosidad y su presión es incrementada mediante bombas multifásicas (MPP) para enviarlo hasta el recolector de líquido y sólidos de la estación central principal a través de uno de los ductos de las troncales que conecta al sistema de recolección de crudo en la macolla con la estación central principal. Cabe destacar que en la estación central principal se encuentran los equipos de proceso requeridos para tratar al crudo y bombearlo hacia el oleoducto de exportación. Por otro lado, el diluyente es

bombeado desde el tanque ubicado en la estación principal por las bombas de diluyente a través de otro ducto de las troncales que comunica al tanque con el cabezal distribuidor de diluyente de las macollas (PDVSA, 2013).

### **3.2.5. Comportamiento de producción del campo**

Luego de eventos relacionados con cambios de diluyentes en el campo de estudio debido a estrategias de mantenimiento mayor en el Mejorador (refinería de conversión profunda que mejora el crudo extrapesado a productos medianos) que conllevaron al uso de tipos de diluyente diferentes a la nafta, la producción en el área de estudio disminuyó notablemente. Cabe destacar que la nafta tuvo que ser reemplazada por otros diluyentes livianos para comercializar al crudo como mezcla, al no poder ser recuperada en el Mejorador y enviada al campo nuevamente.

En la figura 3.14 se muestra un perfil de producción del campo de estudio, donde se observa como hubo una declinación en la producción considerable posterior a los sucesivos cambios de diluyente que se llevaron a cabo durante enero-febrero y abril-mayo de 2015.

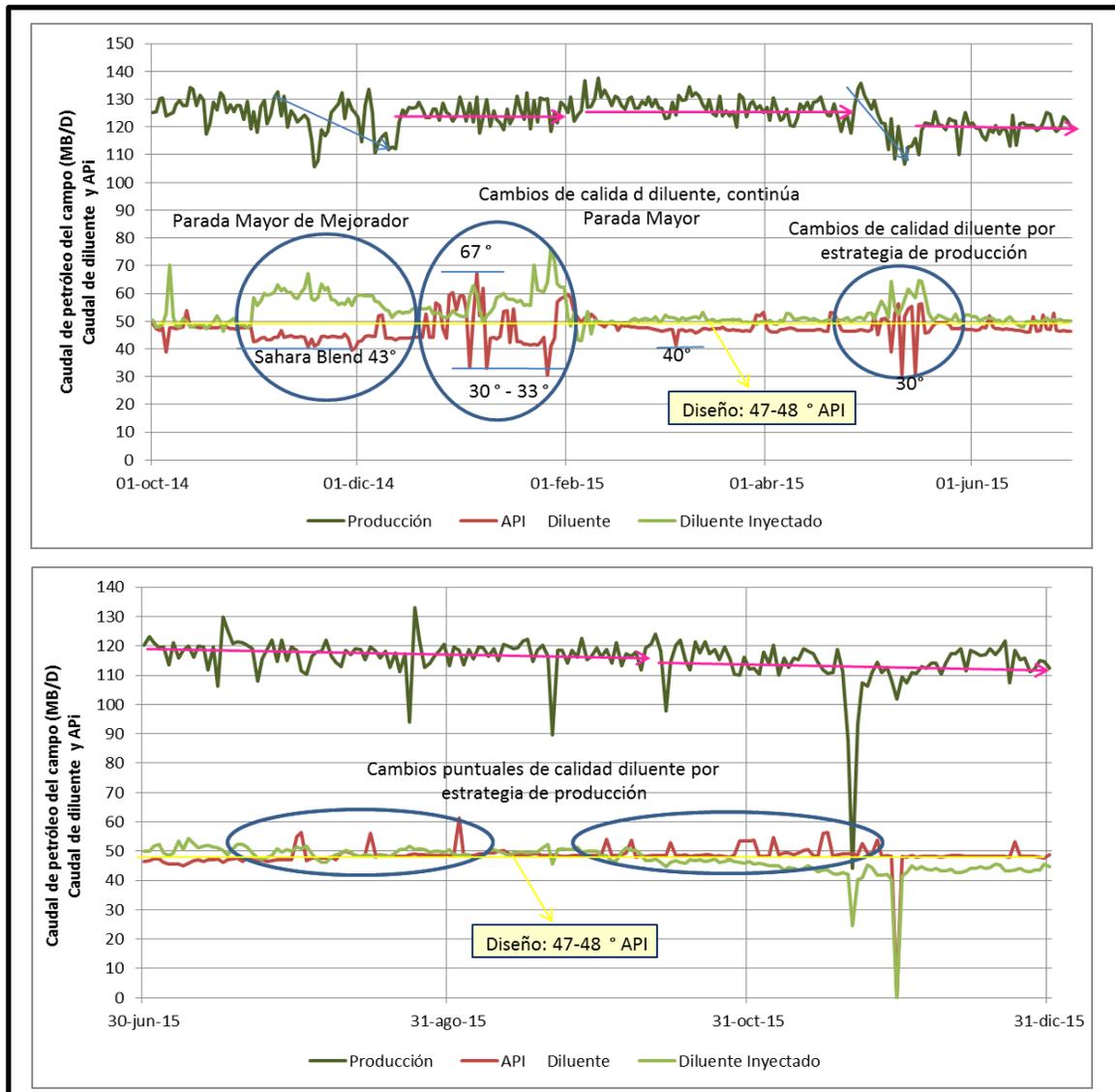


Fig. 3.14 Perfil de producción del área de estudio.

Esta problemática se ha visto reflejada en los pozos A y B en estudio. En las figuras 3.15 y 3.16 se muestran perfiles de producción de la macolla N1 y el pozo A, así como también de la macolla S1 y el pozo B. En el pozo A, se observó que no pudo incrementarse la producción como estaba proyectada debido a los cambios de diluyente y de relación crudo/diluyente en los pozos hasta una vez estabilizado el campo.

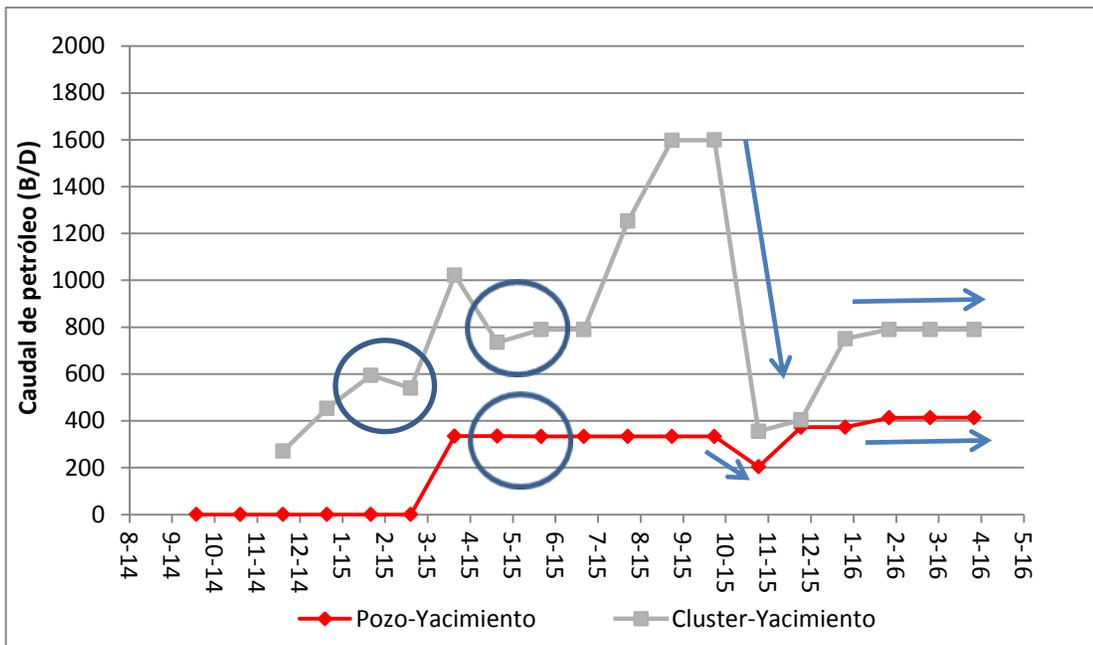


Fig. 3.15 Perfil de producción de la macolla N1 y el pozo A.

En el pozo B, hubo una declinación en la producción considerable, así como en la macolla que soporta a éste (S1), debido a que fue afectada por la calidad de diluyente, siendo ésta macolla de mayor producción que la anterior.

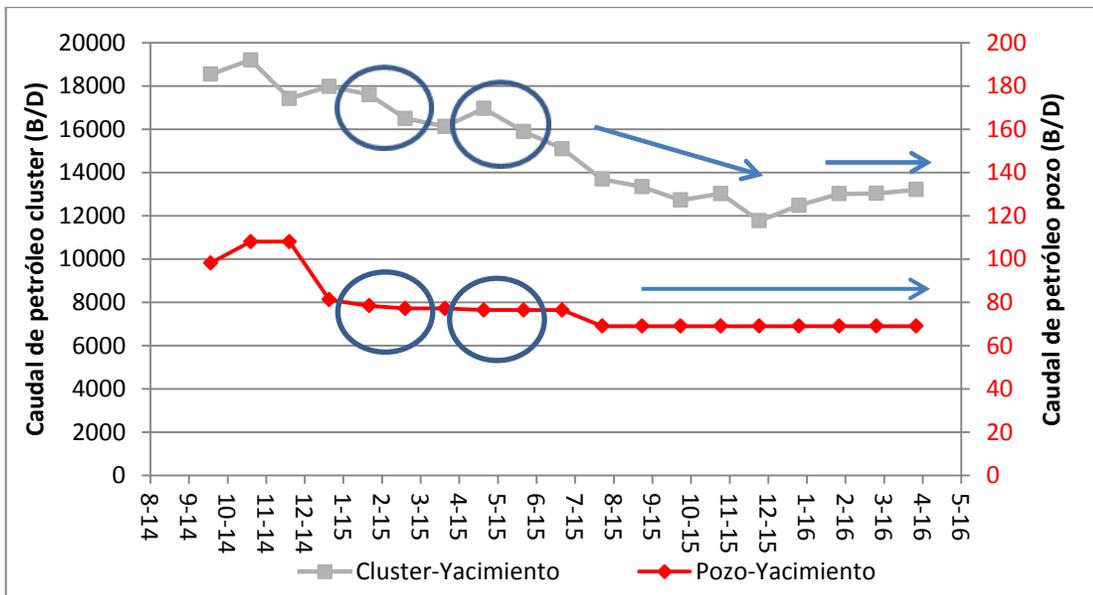


Fig. 3.16 Perfil de producción de la macolla S1 y el pozo B.

Por lo que se presume que estos cambios hayan causado daños severos a los yacimientos que afectaron a la producción de los mismos, afectando de esta manera las estrategias de explotación de estos.

Es por esta razón que surge la necesidad de realizar un estudio geoquímico para la caracterización de estos crudos, como parte de un estudio más detallado de yacimientos, que ayude a mitigar los problemas asociados a la baja producción y a la posible precipitación de asfaltenos en estos pozos, que surgen como consecuencia de los ya mencionados cambios de diluyente, y sucesivos cambios de relación gas-crudo.

## **CAPÍTULO IV**

### **MARCO METODOLÓGICO**

#### **4.1. Nivel de Investigación**

Como el presente trabajo persigue un estudio geoquímico de yacimientos en la caracterización de dos muestras de crudos pertenecientes a las arenas D1/D2 de la Formación Oficina en un campo ubicado en el bloque Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, el nivel de investigación corresponde a una investigación descriptiva.

La investigación de tipo descriptiva trabaja sobre realidades de hechos, y su característica fundamental es la de presentar una interpretación correcta. Para la investigación descriptiva, su preocupación primordial radica en descubrir algunas características fundamentales de conjuntos homogéneos de fenómenos, utilizando criterios sistemáticos que permitan poner de manifiesto su estructura o comportamiento. De esta forma se pueden obtener las notas que caracterizan a la realidad estudiada (Sabino, 1986).

#### **4.2. Diseño de Investigación**

Como todas las pruebas que permiten desarrollar el trabajo son realizadas a través de un estudio de yacimientos, mediante la caracterización Geoquímica de unas muestras de crudos para poder estudiar posible efecto de la biodegradación en dichos crudos, así como también la influencia de los asfaltenos precipitados de los mismos en la declive de la producción de estos pozos, el diseño de investigación es experimental. La investigación experimental consiste en someter los objetos en estudio a la influencia de ciertas variables, en condiciones controladas y conocidas por el investigador, para observar los resultados que cada variable produce en dichos objetos (Sabino, 1992).

### **4.3. Revisión de bibliografía**

Esta etapa comprende la recopilación de material bibliográfico relacionado a: geoquímica y sus divisiones, la aplicación de la geoquímica orgánica en muestras de crudos para la caracterización de los mismos, determinación de la composición SARA, biomarcadores y sus diferentes aplicaciones para inferir el origen de la materia orgánica y litología de la roca fuente, condiciones redox del ambiente de sedimentación y madurez térmica de la roca fuente, efectos del proceso post-generación biodegradación sobre los crudos, y optimización de la producción de pozos petroleros, las investigaciones y datos disponibles sobre el área de estudio, técnicas de predicción de la precipitación de los asfaltenos aplicadas a nivel mundial u otro tipo de información sobre los asfaltenos que resulte de gran interés. Igualmente, implica la revisión de la información geológica y geoquímica del área en estudio para una óptima interpretación de los resultados obtenidos.

### **4.4. Obtención de las muestras**

Las dos muestras de crudo y el diluyente fueron tomadas de muestras previamente preservadas y colocadas en frascos de vidrio, posteriormente estuvieron a temperatura ambiente.

### **4.5. Metodología experimental**

#### **4.5.1. Separación SARA**

Para cada una de las 2 muestras de crudos, así como también para el diluyente se determinaron los hidrocarburos saturados, aromáticos y las resinas, y por diferencia con la composición total, se determinaron los asfaltenos a través de su separación por cromatografía de adsorción en columna (por polaridad de los componentes). Esta separación se llevó a cabo de la siguiente manera:

- I. Primeramente se procedió a pesar cada una de las muestras. Se utilizó en una balanza analítica con 0,0001 g de precisión en beakers de 50 mL de capacidad volumétrica, previamente lavados y secados.

- II. Una vez terminada la etapa de pesado, las muestras fueron disueltas con la mínima cantidad de disolvente (aproximadamente 2 mL de n-hexano) y fueron transferidas cuantitativamente al tope de la columna cromatográfica (20 cm de largo y 1,5 cm de diámetro) anteriormente empacada con aproximadamente 20 g de alúmina neutra.
- III. La fracción de hidrocarburos saturados fue eludida con n-hexano (40 mL). Las fracciones se recolectaron en balones previamente pesados y el solvente se eliminó por evaporación al vacío. Posteriormente las fracciones se cuantificaron por gravimetría. Para remover el excedente de n-hexano, se colocaron los balones en un rotavapor a 75° Celsius y a 66 rpm hasta evaporar el solvente y que los hidrocarburos saturados quedaran adheridos a las paredes de cada balón. Los hidrocarburos aromáticos con tolueno (30 mL). El excedente fue retirado colocando los balones en el rotavapor a 80 °Celsius y 85 rpm hasta condensar el Tolueno y los hidrocarburos aromáticos quedaran adheridos a las paredes de cada balón. Durante este proceso se utilizó una lámpara UV para monitorear la separación de la fracción aromática.
- IV. Las resinas se obtuvieron con una mezcla (25mL) de tolueno:metanol (70:30 v:v) y la masa de los asfaltenos retenidos en el tope de la columna fue determinada por diferencia.
- V. Los gramos de hidrocarburos saturados y aromáticos fueron estimados a través del método gravimétrico, por diferencia en peso entre los balones previamente pesados y los mismos balones con los saturados y aromáticos.

#### **4.5.2. Determinación de biomarcadores**

El análisis de biomarcadores se realizó sobre las fracciones de saturados y aromáticos mediante la técnica analítica de cromatografía de gases o cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas que generalmente se lo conoce como (GC-MS) para inferir el origen de la materia orgánica, litología, madurez térmica de la roca generadora; todo ello con la finalidad de mitigar los riesgos en las técnicas de

producción en estos pozos, así como también incrementar la producción de los mismos. Teniendo en cuenta:

- I. El análisis de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos y de los marcadores aromáticos se realizó en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N Network DC System, acoplado a un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network con un detector de masas selectivo (MSD: Mass Selective Detector). Para el análisis de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados se utilizó una columna capilar DB-1 MS (60 m de largo y 0,250 mm x 0,25  $\mu$ m de diámetro interno), y se determinó a través de las señales vistas de los fragmentogramas de masa, así la distribución de los n-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano con el ion ( $m/z = 113$ ), los terpanos con el ion ( $m/z = 191$ ), y esteranos a través de los iones ( $m/z = 217$  y 218) respectivamente.
- II. Para la fracción de hidrocarburos aromáticos se utilizó una columna DB-5 (60 mx 0,25 mm x 0,25 m) para el análisis de los esteranos triaromáticos ( $m/z = 231$ ), fenantreno ( $m/z = 178$ ), 1-metilfenantrenos ( $m/z = 192$ ), dibenzotiofeno y C4 alquilnaftalenos ( $m/z = 184$ ), y 1-metildibenzotiofenos ( $m/z = 198$ ).
- III. Todas las relaciones discutidas en los apartados subsiguientes se encuentran derivadas a partir de la integración de las áreas de los picos generados en los fragmentogramas respectivos.

#### **4.5.3. Análisis de la precipitación de asfaltenos**

Para observar la precipitación de asfaltenos se utilizó el método de la Mancha, donde se observó primeramente las manchas formadas por una gota de muestra (crudo + xileno + heptano) sobre un papel de filtro; si los asfaltenos se encuentran bien dispersos se ve una mancha de color uniforme. Si estos ya han precipitado exhiben una aureola central de color más oscuro. Este procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

- I. La muestra se preparó pesando aproximadamente 20 g de muestra de crudo, que luego se diluyó con xileno en una relación volumétrica 1:2, debido a que la muestra de crudo no se lograba disolver con facilidad en dicho solvente.
- II. Posteriormente, de la solución de crudo + xileno se tomaron 10 g para llevar a cabo el estudio.
- III. Luego, utilizando una bureta se agregaron alícuotas de C<sub>7</sub> a la dilución crudo + xileno, agitando el sistema continuamente 1 minuto, por cada ml agregado.
- IV. Por último, se colocó una gota de la mezcla sobre un papel de filtro, observando el aspecto de la mancha dejado por la gota. Las alícuotas de heptano se siguieron agregando hasta obtener en la mancha sobre el papel, una aureola central más oscura que indicaba la precipitación de asfaltenos.

El punto de precipitación es calculado, aplicando la ecuación:

$$\%C7 \text{ para precipitar} = \left( \frac{\text{Masa de C7 agregado}}{(\text{Masa de crudo} + \text{Masa de C7 agregado})} \right) \times 100$$

Este procedimiento se repitió utilizando el diluyente en estudio (Mesa 30), repitiendo los pasos III y IV.

## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados e interpretación de la composición SARA, análisis de asfaltenos y de biomarcadores presentes en las muestras de crudos 1 y 2, y el diluyente Meza 30 del campo en estudio.

#### 5.1. Composición SARA

La composición obtenida mediante la separación SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) (Tablas 5.3 y 5.4), no presentó mayores diferencias en las muestras de crudos 1 y 2 en estudio. Es por ello que las muestras 1 y 2 caracterizadas por concentraciones de hidrocarburos saturados  $\leq 50\%$ , y los hidrocarburos aromáticos y compuestos NSO (resinas + asfaltenos)  $\geq 50\%$ , se pueden considerar como crudos aromáticos intermedios (Tissot y Welte, 1984). Por otro lado según la clasificación del American Petroleum Institute, la muestra 1 (8,4 °API) y la muestra 2 (9,1 °API), se consideran como extrapesadas.

A continuación se presenta una serie de cálculos sobre la composición SARA en las tablas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, respectivamente.

Tabla 5.1 Gramos de crudos sometidos al estudio.

Nombre de la muestra	g de crudo
1	0,1499
2	0,1509
Mesa 30	0,3018

Tabla 5.2 Gramos de las muestras halladas por diferencia de peso.

Nombre de la muestra	Peso de balón (g)	Peso de balón + muestra	g de muestra
1 – Saturados	103,0037	103,0450	0,0413
1 – Aromáticos	115,2887	115,3389	0,0502
1 – Resinas	105,2913	105,3378	0,0465
2 – Saturados	106,9627	107,0098	0,0471
2 – Aromáticos	108,2008	108,2473	0,0465
2 – Resinas	107,6824	107,7279	0,0455
Mesa 30 – Saturados	107,8526	107,8970	0,0444
Mesa 30 – Aromáticos	104,4277	104,4345	0,0068
Mesa 30 - Resinas	106,9107	106,9171	0,0064

Luego se procedió a calcular las concentraciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas por las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Saturados} = \frac{\text{g de muestra} \times 100}{\text{g de crudo}}, \quad \% \text{ Aromáticos} = \frac{\text{g de muestra} \times 100}{\text{g de crudo}}, \quad \% \text{ Resinas} = \frac{\text{g de muestra} \times 100}{\text{g de crudo}}$$

Tabla 5.3 Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas.

Muestra	% Hc. Saturados (%p/p)	% Hc. Aromáticos (%p/p)	% Resinas (%p/p)
1	27,55	33,49	31,02
2	31,21	30,81	30,15
Mesa 30	14,71	2,25	2,12

Hc: Hidrocarburos.

Es importante destacar que el diluyente no fue analizado en esta prueba puesto que en el momento de realizar la separación hubo un alto porcentaje de pérdida de sus hidrocarburos saturados y aromáticos producto de la alta volatilidad de estos componentes (tabla 5.3), por lo que la composición SARA real del diluyente no se pudo determinar. No obstante, con los hidrocarburos saturados y aromáticos recuperados en esta prueba fue posible someterlos al estudio de biomarcadores.

Posteriormente se calculó la masa de los asfaltenos retenida en el tope de la columna por diferencia de peso. Y por último se determinó los compuestos NSO (Resinas + Asfaltenos) que sirvieron para clasificar a las muestras de crudos estudiadas.

Tabla 5.4 Concentraciones (%) de asfaltenos y compuestos NSO.

Muestra	% Asfaltenos	Compuestos NSO
1	7,94	38,96
2	7,82	37,97

Compuestos NSO: Resinas + Asfaltenos

Adicionalmente, en la figura 5.1 se presenta el diagrama triangular de la composición SARA obtenida para las muestras de crudos 1 y 2.

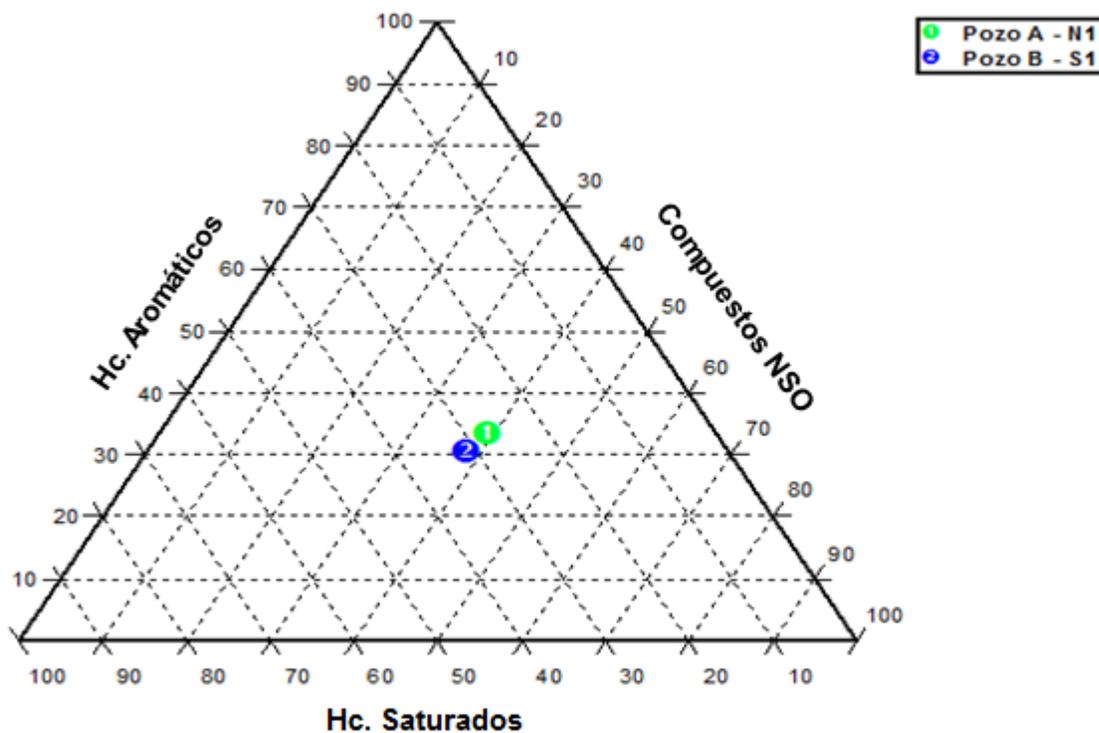


Fig. 5.1 Diagrama ternario de clasificación de los crudos 1 y 2.

Además de lo anteriormente mencionado, es importante resaltar que en el campo de estudio, se tienen trabajos realizados de gran relevancia relacionados con la determinación de la composición SARA para diferentes crudos tanto areal como verticalmente, los cuales se presentan a continuación con la finalidad de compararlos

con la muestras analizadas y así establecer similitudes o diferencias entre los crudos con el tiempo (producción y alteración).

**SINCOR. (2007).**

Realizaron las primeras pruebas para caracterizar las fracciones de los crudos en el campo de estudio, basándose en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en éstos, y de esta forma permitir conocer el contenido de las fracciones saturadas, aromáticas, resinas y asfaltenos (Tabla 5.5). Estos estudios fueron realizados en la macolla Norte 2 (N2) ubicada al lado de la macolla Norte 1 (N1) en estudio, y en las macollas Principal-Este 1 y 2 (PE1 y PE2) próximas a la macolla Sur 1 (S1) también en estudio. Adicionalmente, estos yacimientos pertenecen a las arenas D-1/D-2/D-3.

Tabla 5.5 Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) para las muestras de crudos N2, PE1 y PE2 del campo en estudio (SINCOR, 2007).

<b>Muestras</b>	<b>Hc. Saturados (% p/p)</b>	<b>Hc. Aromáticos (% p/p)</b>	<b>Resinas (% p/p)</b>	<b>Asfaltenos (% p/p)</b>	<b>Compuestos NSO (% p/p)</b>
<b>N2-1</b>	19	49	21	11	32
<b>N2-2</b>	15	49	27	9	36
<b>N2-3</b>	17	49	25	9	34
<b>PE1-1</b>	17	49	22	12	34
<b>PE1-2</b>	17	49	23	11	34
<b>PE2-1</b>	13	48	24	15	39
<b>PE2-2</b>	18	45	22	15	37
<b>PE2-3</b>	17	49	22	12	34

Muestras N2-1, N2-2, N2-3, PE1-1, PE1-2, PE2-1, PE2-2 y PE2-3: pozos de las macollas Norte 2 (N2), y Principal-Este 1 y 2 (PE1 y PE2), respectivamente.

**López, L. (2014).**

Realizó un estudio de caracterización geoquímica de crudo y determinación de los niveles de alteración de los mismos, también pertenecientes al Área Junín y correspondientes al área principal de acuerdo a la clasificación que existe en el campo

en estudio. Estas muestras de crudo se les determinó la composición molecular SARA y sólo se consideraron las muestras que pudieran ser comparadas con las muestras según la equivalencia en profundidad, es decir, que correspondieran al fluvial y a las arenas D, los cuales se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) para las muestras de crudos Principal-Este 3 y 4 (PE3 y PE4) del campo en estudio (López, 2014).

Muestra	Hc. Saturados (% p/p)	Hc. Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (% p/p)	Compuestos NSO (% p/p)
PE3-1	5	30	50	15	65
PE4-1	6	31	58	5	63

Muestras PE3-1 y PE4-1: pozos de las macollas Principal-Este 3 y 4 (PE3 y PE4), respectivamente.

En la figura 5.2 se muestra la ubicación de las macollas Norte 2, y Principal-Este 1, 2, 3, y 4 de los estudios realizados por SINCOR (2007), y López (2014).

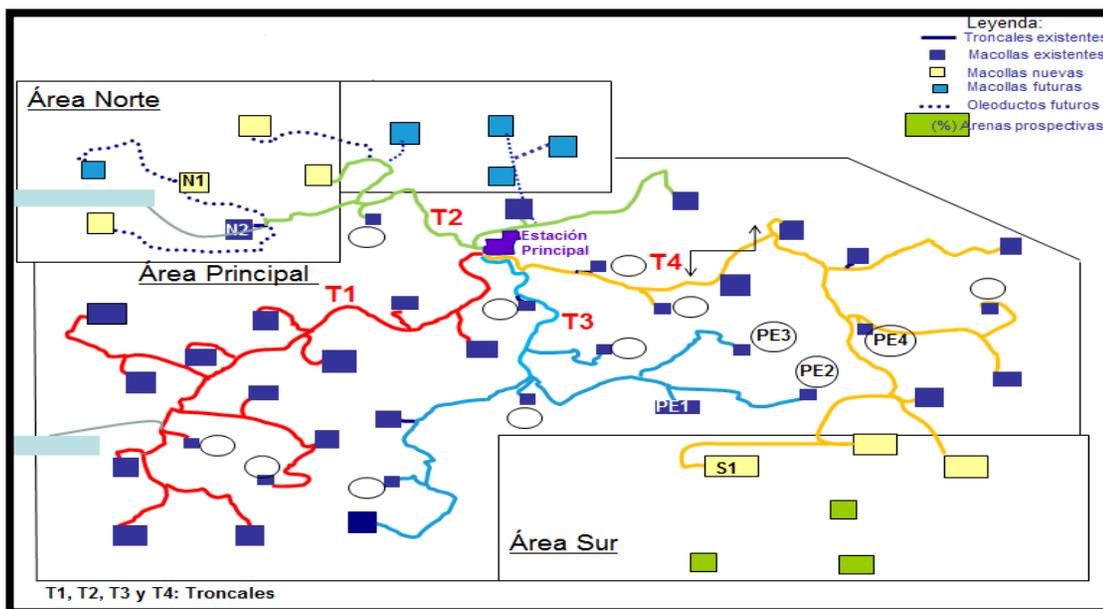


Fig. 5.2 Ubicación de las macollas N2, PE1, PE2, PE3 y PE4 (SINCOR, 2007).

Estos grupos de datos presentados en las tablas 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6, se le generaron promedios de las concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos,

resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos), los cuales son presentados con la finalidad de evaluar el comportamiento de estos crudos en los últimos años (Tabla 5.7).

Tabla 5.7 Variación de las concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) de crudos pertenecientes al área de estudio.

<b>Año</b>	<b>Hc. Saturados (% p/p)</b>	<b>Hc. Aromáticos (% p/p)</b>	<b>Resinas (% p/p)</b>	<b>Asfaltenos (% p/p)</b>	<b>Compuestos NSO (% p/p)</b>
<b>2007</b>	16,62	48,37	23,25	11,76	35,01
<b>2014</b>	5,50	30,50	54	10	64
<b>2015</b>	29,38	32,15	30,58	7,89	38,47

Se observa que desde el año 2007 hasta 2014 hubo una pérdida de los hidrocarburos saturados y aromáticos, probablemente como consecuencia de la producción, es decir, de la liberación del gas que se encontraba disuelto en los crudos producto del agotamiento de los yacimientos, haciéndolos cada vez más pesados. Esta interpretación también atribuye al enriquecimiento de las resinas y asfaltenos debido a la pérdida de los compuestos livianos por posible presencia de bacterias aeróbicas contenidas en las aguas meteóricas que provienen del acuífero infinito altamente activo que se encuentra en la zona de estudio. Ya para el año 2017, se observó que las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos analizados en las muestras de los pozos A y B no reflejaron alguna relación con los años anteriores, por lo que se estima que a pesar de la continuidad de las arenas D1-D2-D3, el acuífero en la zona no haya alterado a los crudos 1 y 2 pertenecientes a las arenas D1/D2, correspondientes a zonas recién descubiertas en el norte y al sur del campo en estudio. Además, no se cierra la posibilidad que las muestras suministradas en este estudio hayan tenido algún contenido de diluyente que causara una mayor concentración de los hidrocarburos saturados que los trabajos previos realizados en el área de estudio por SINCOR (2007), y López (2014).

## 5.2. Biomarcadores y marcadores aromáticos

En esta sección se encuentran los resultados de los biomarcadores y marcadores aromáticos de la fracción de hidrocarburos aromáticos obtenidos mediante la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas que generalmente se lo conoce como (GC-MS). Así mismo, es importante destacar que los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados que aportarían información complementaria a los biomarcadores y marcadores aromáticos provenientes de la fracción de hidrocarburos aromáticos no fueron analizados por falta de disponibilidad de gases utilizados en los equipos de cromatografía.

Para este análisis primero se identificaron cada una de las señales de los fragmentogramas en estudio, los esteranos triaromáticos ( $m/z = 231$ ) únicamente como biomarcadores de la fracción de hidrocarburos aromáticos ya que los esteranos monoaromáticos no se lograron identificar: Así mismo fenantreno ( $m/z = 178$ ), metilfenantrenos ( $m/z = 192$ ), dibenzotiofeno y tetrametilnaftalenos ( $m/z = 184$ ), y 1-metildibenzotiofenos ( $m/z = 198$ ), como marcadores aromáticos. Posteriormente, se procedió a determinar el área de cada uno de las señales generadas en los fragmentogramas respectivos mediante una integral de cada una de las áreas bajo sus curvas, y con estas áreas se procedió a determinar todas las relaciones que servirán para inferir la litología, y madurez térmica de la roca generadora como fue mencionada en el capítulo II.

Del análisis de cromatografía de gases acoplado con espectrometría de masas (GC-MS) de la fracción de los hidrocarburos aromáticos, se utilizó la distribución de los isómeros metilados del dibenzotiofeno para inferir la litología de la roca generadora. Las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 se presentan los fragmentogramas de masas  $m/z = 198$  de las muestras 1, 2, y el diluyente en estudio.

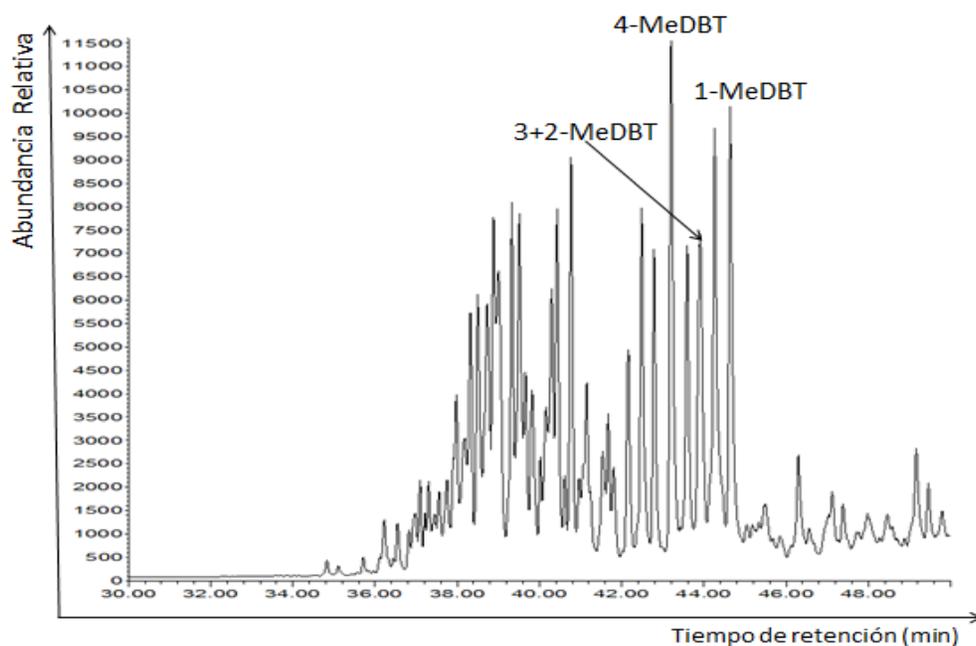


Fig. 5.3 Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno en el fragmentograma de relación  $m/z = 198$  de la muestra 1.

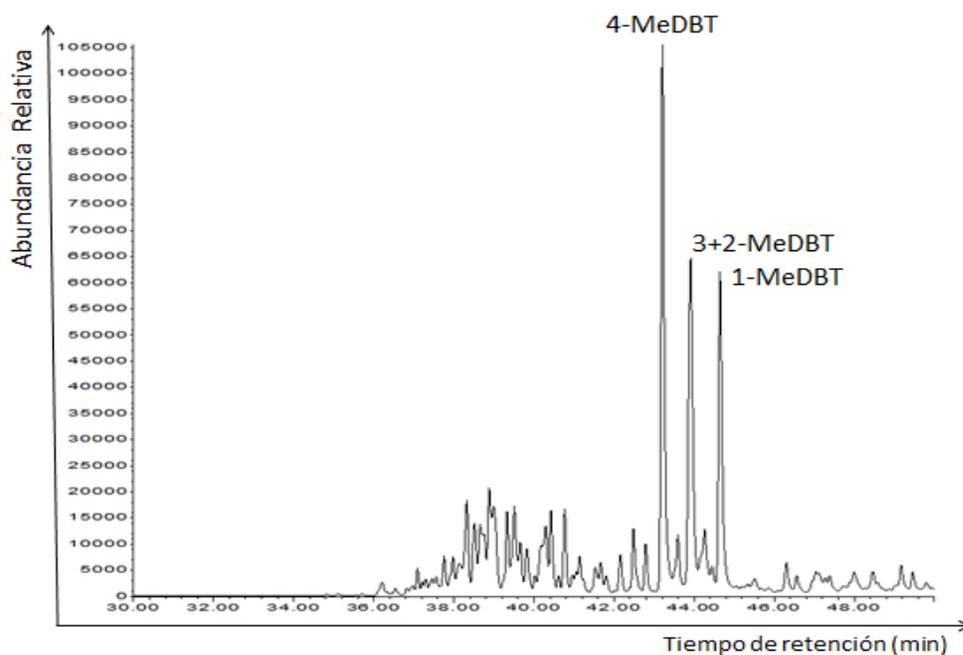


Fig. 5.4 Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno en el fragmentograma de relación  $m/z = 198$  de la muestra 2.

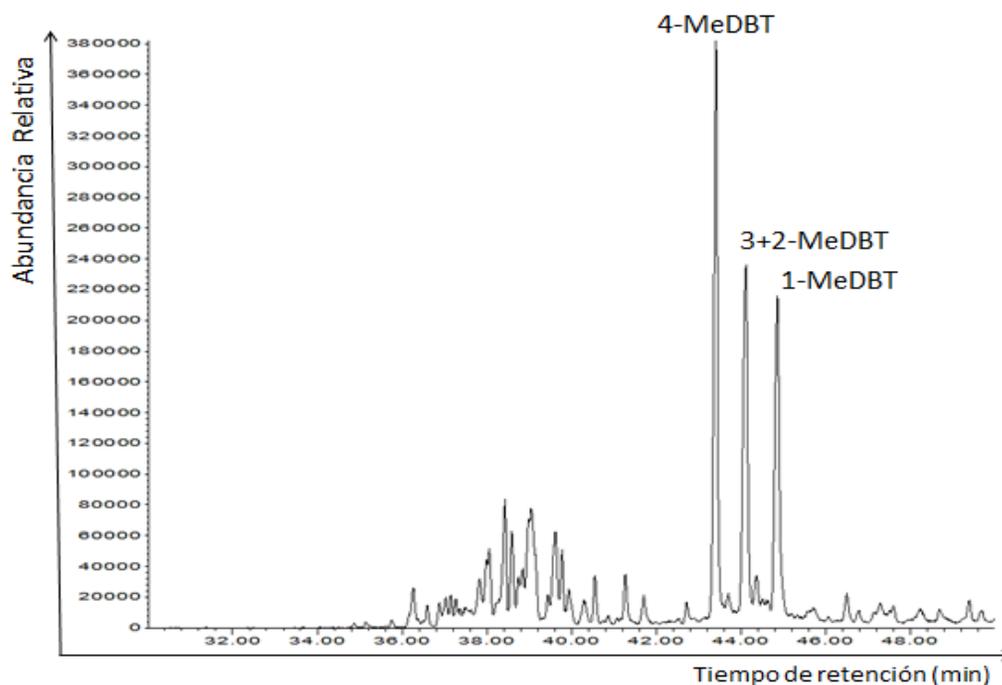


Fig. 5.5 Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno en el fragmentograma de relación  $m/z = 198$  del diluyente Mesa 30.

Se observa un patrón de distribución en forma de **V** de los metil-dibenzotiofenos para la muestra 1. Por otro lado, se observa un patrón de distribución en forma de escalera de los metil-dibenzotiofenos para la muestra 2 y el diluyente Mesa 30. En caso de la muestra 1 se observa que  $4\text{-MeDBT} > 3+2\text{-MeDBT} < 1\text{-MeDBT}$ , por lo que se infiere que son provenientes de una roca generadora de litología carbonática. Por su parte, la muestra 2 y el diluyente Mesa 30 presentan una distribución que refleja que  $4\text{-MeDBT} > 3+2\text{-MeDBT} > 1\text{-MeDBT}$ , lo cual indican una litología de roca generadora de litología siliciclástica. Así mismo, es importante destacar que el uso de los isómeros del dibenzotiofeno como indicador de litología de roca generadora, debe ser utilizado en crudos de igual madurez térmica, por lo que el siguiente paso será inferir la madurez térmica de la roca generadora para confirmar esta respuesta a través de la distribución de los metil-dibenzotiofenos. Por otro lado, su uso como madurez térmica se basa en la mayor estabilidad térmica del 4-metildibenzotiofeno en comparación al 1-metildibenzotiofeno (Schou y Myhr 1987 en López, 2013). Los

crudos que fueron generados por rocas que sobrepasaron la etapa de catagénesis, siempre mostrarán un patrón en forma de escalera (López, 2013).

Entre los biomarcadores de la fracción de aromáticos, se encuentran los esteranos triarómicos mediante el cromatograma de relación  $m/z = 231$ , a través de los cuales se obtuvo la relación TAS (Triaromatic Steranes) = TASI/(TASI + TASII) (Tabla 5.8). Esta relación aumenta con el avance de la madurez térmica, debido a la pérdida de la cadena alifática de los esteranos triarómicos  $C_{26}$ ,  $C_{27}$  y  $C_{28}$  átomos de carbono (TASII) para producir esteranos triarómicos  $C_{20}$  y  $C_{21}$  átomos de carbono (TAI) (López, 2013). Las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 presentan los fragmentogramas de masas  $m/z = 231$  de las muestras 1 y 2, y el diluyente en estudio.

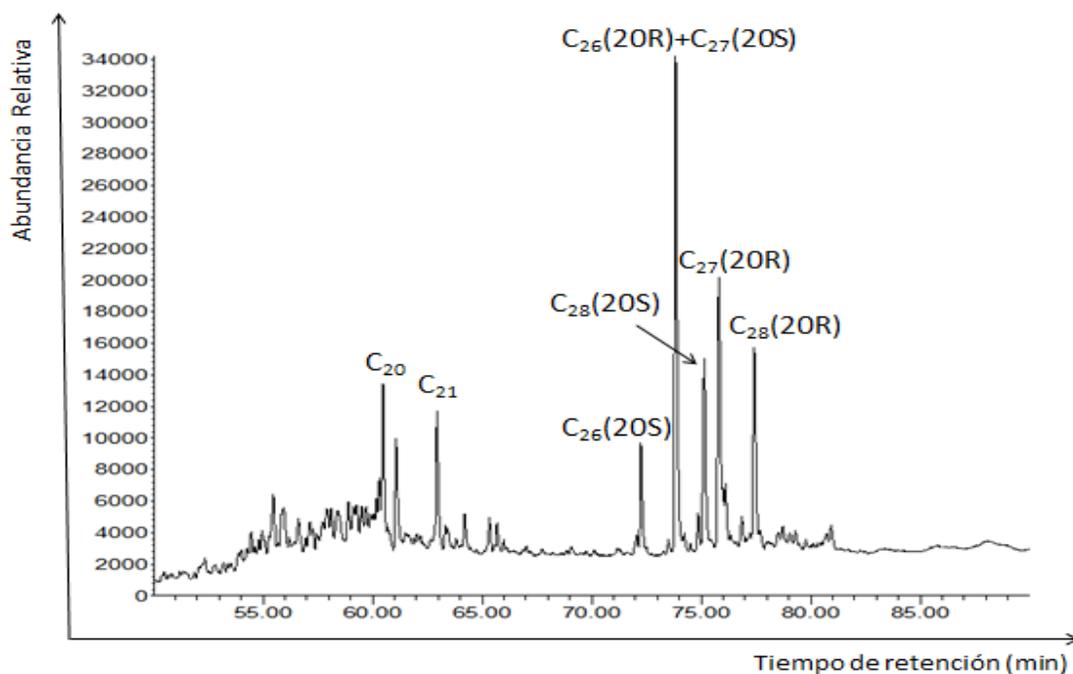


Fig. 5.6 Patrón de distribución de los esteranos triarómicos en cromatogramas de relación  $m/z = 231$ , y su respectivo número átomos de carbono para la muestra 1.

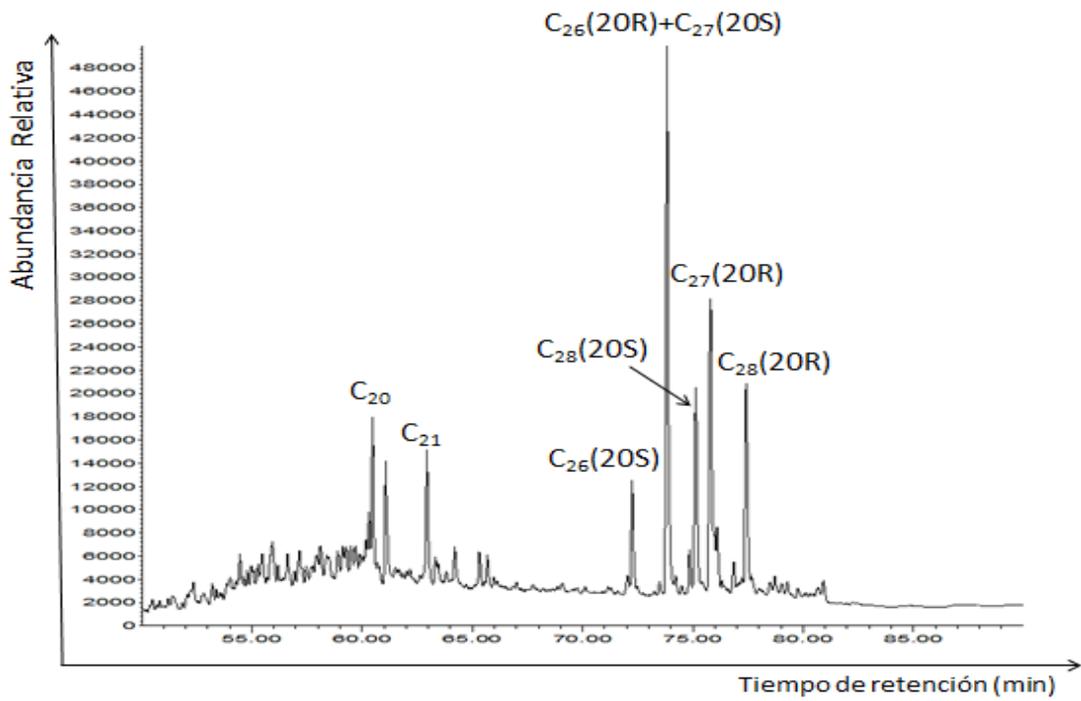


Fig. 5.7 Patrón de distribución de los esteranos triarómicos en cromatogramas de relación  $m/z = 231$ , y su respectivo número átomos de carbono para la muestra 2.

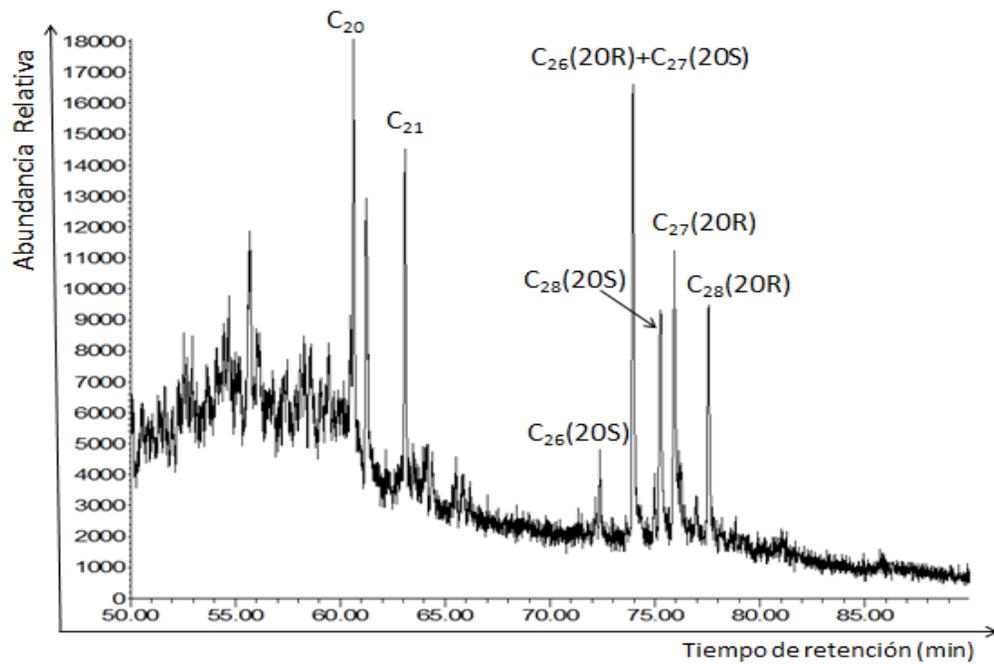


Fig. 5.8 Patrón de distribución de los esteranos triarómicos en cromatogramas de relación  $m/z = 231$ , y su respectivo número átomos de carbono para el diluyente Mesa 30.

Los valores de la relación TAS están alrededor de 0,16 para la muestra 1; 0,15 para la muestra 2; y 0,22 para el diluyente (Tabla 5.8), lo cual indicó que el diluyente Mesa 30 muestra un nivel de madurez térmica mayor a la muestras 1 y 2.

Tabla 5.8 Parámetros basados en biomarcadores y marcadores de la fracción de los hidrocarburos aromáticos de las muestras 1 y 2, y Mesa 30 como indicadores de madurez térmica.

Muestra	TASI <sup>1</sup>	TASII <sup>2</sup>	TAS <sup>3</sup>
<b>1</b>	1303900	6692267	0,16
<b>2</b>	1732899	9460338	0,15
<b>Mesa 30</b>	944305	3229626	0,22

<sup>1</sup> TASI =  $\Sigma(C_{20}+C_{21})$  (Beach *et al.*, 1989 *en* Peters *et al.*, 2005).

<sup>2</sup> TASII =  $\Sigma(C_{26}-C_{28})$  (Beach *et al.*, 1989 *en* Peters *et al.*, 2005).

<sup>3</sup> TAS = TASI/(TASI + TASII) (Beach *et al.*, 1989 *en* Peters *et al.*, 2005).

La distribución de los marcadores aromáticos como el fenantreno y sus isómeros metilados, también son utilizados para determinar la madurez de crudos y bitúmenes de acuerdo a las diferencias en la estabilidad térmica de los isómeros (Radke y Welte, 1981 *en* López, 2013). Las Figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14 muestran los fragmentogramas de masa  $m/z = 178$  y  $m/z = 192$  para las muestras de crudos 1 y 2, y el diluyente Mesa 30, donde se observa la distribución del fenantreno y sus isómeros metilados.

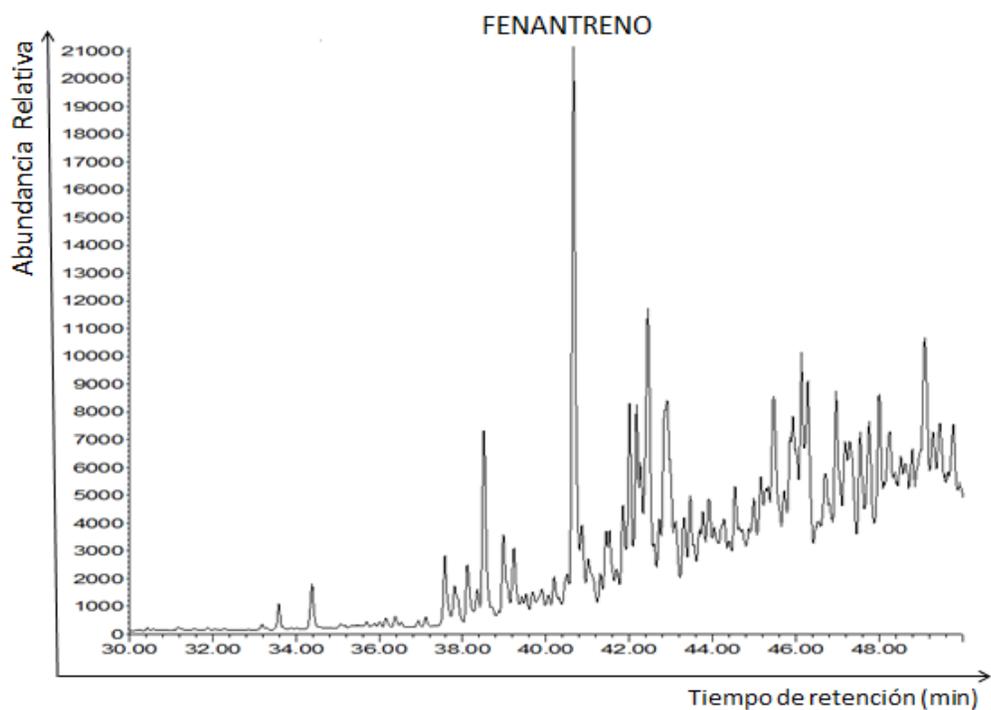


Fig. 5.9 Patrón de distribución del fenantreno ( $m/z = 178$ ) para la muestra 1.

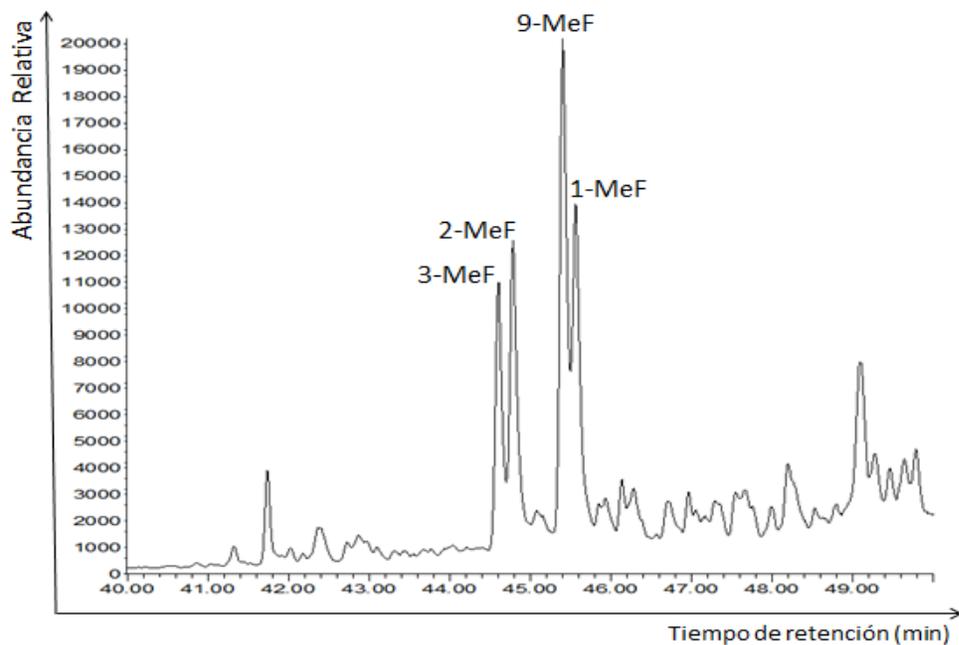


Fig. 5.10 Patrón de distribución de los isómeros metilados del fenantreno ( $m/z = 192$ ) para la muestra 1.

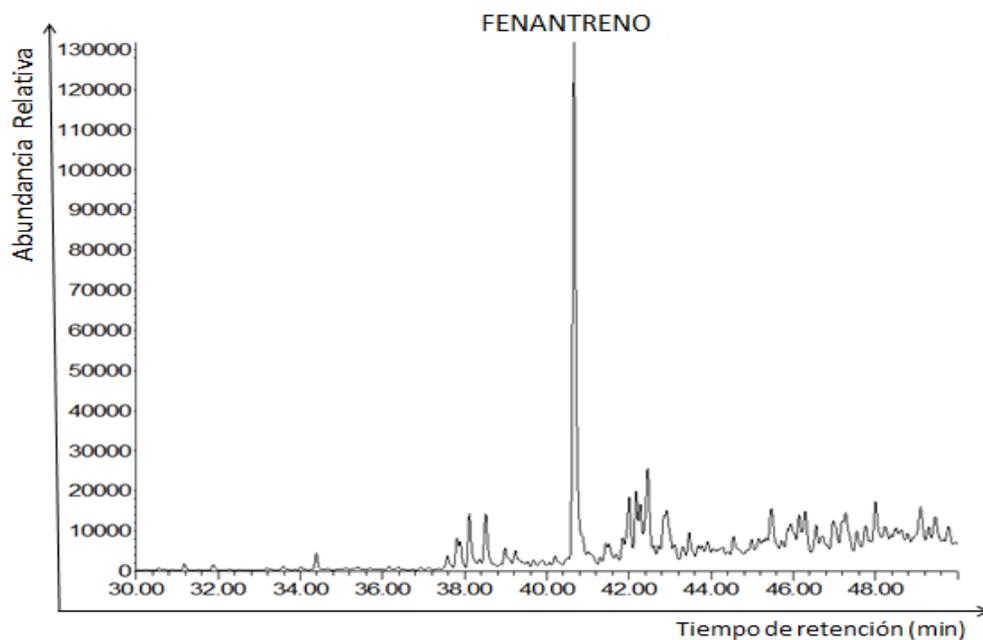


Fig. 5.11 Patrón de distribución del fenantreno ( $m/z = 178$ ) para la muestra 2.

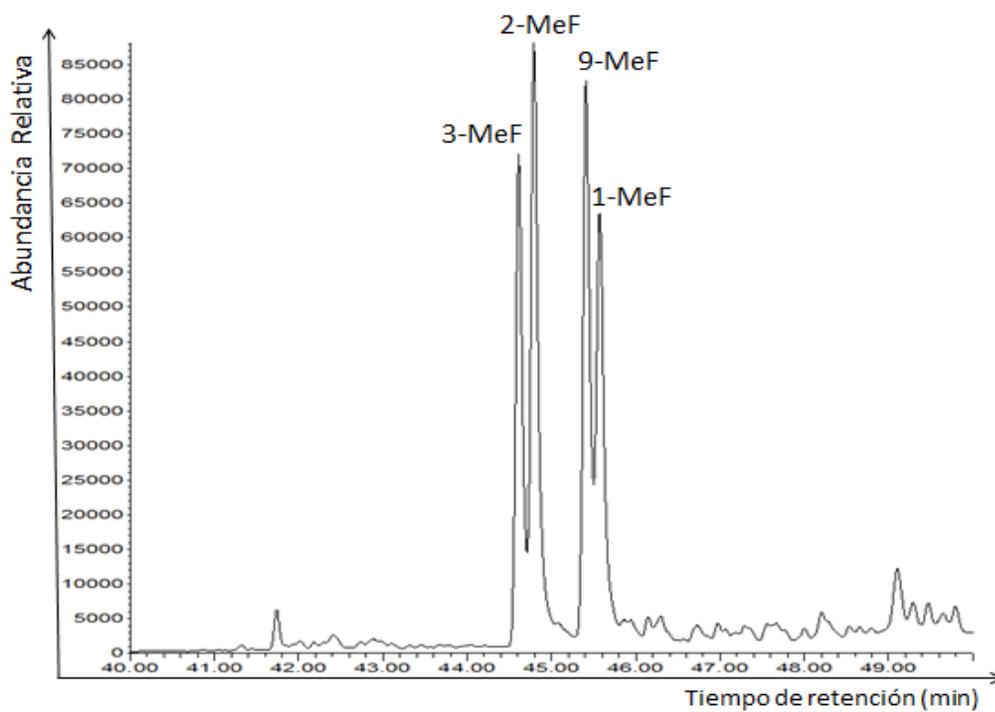


Fig. 5.12 Patrón de distribución de los isómeros metilados del fenantreno ( $m/z = 192$ ) para la muestra 2.

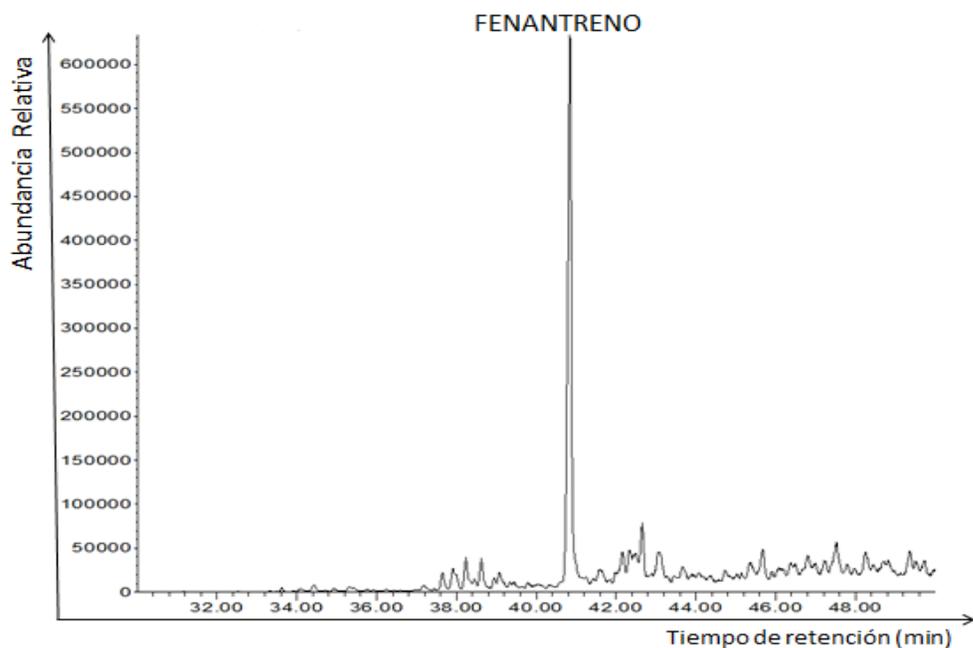


Fig. 5.13 Patrón de distribución del fenantreno ( $m/z = 178$ ) para el diluyente Mesa 30.

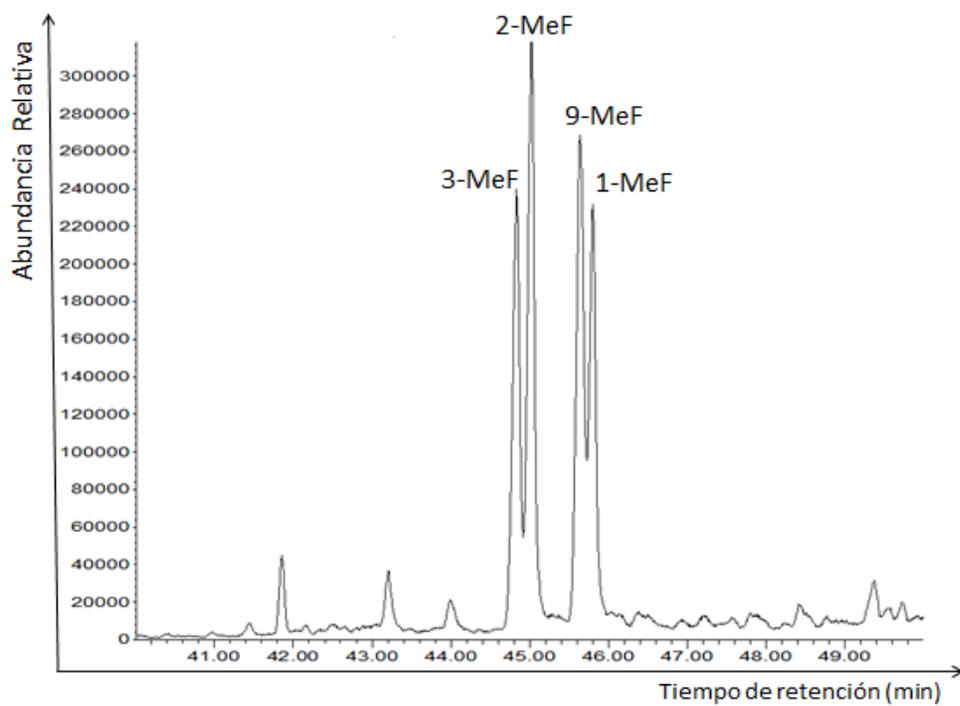


Fig. 5.14 Patrón de distribución de los isómeros metilados del fenantreno ( $m/z = 192$ ) para el diluyente Mesa 30.

Debido a que las concentraciones del fenantreno (P) y sus homólogos metilados, están controladas por la evolución térmica de la cuenca (Peters et al. 2005) utilizando el índice de metil fenantreno (MeF-1) planteado por Radke (1987), puede establecerse la madurez térmica de las muestras. La muestra 2 y el diluyente Mesa 30 presentan una mayor abundancia relativa de los isómeros 2-metil (2-MeF) y 3-metilfenantreno (3-MeF), distribución típica de crudos maduros, de manera contraria, la muestra 1 mostró una mayor abundancia de los isómeros 1-metil (1-MeF) y 9-metilfenantreno (9-MeF), característico de muestras de un nivel de menor madurez. Con el incremento de la madurez, aumenta la concentración de los isómeros 2-MeF y 3-MeF, debido a que son térmicamente más estables que el 1-MeF y 9-MeF (Radke et al., 1983 en López, 2013).

A continuación en la tabla 5.9 se presentan las relaciones derivadas de los fenantrenos y sus metilados.

Tabla 5.9 Parámetros basados en marcadores de la fracción de los hidrocarburos aromáticos de crudos del área Junín indicadores de madurez térmica.

<b>Muestra</b>	<b>MeF-1<sup>1</sup></b>	<b>MeF-2<sup>2</sup></b>	<b>MeF-3<sup>3</sup></b>	<b>%Rc<sup>5</sup></b>
<b>1</b>	0,60	0,67	0,40	0,75
<b>2</b>	0,90	1,06	0,60	0,93
<b>Mesa 30</b>	0,69	0,78	0,46	0,81

<sup>1</sup> MeF-1=  $1,5(2\text{-Metilfenantreno} + 3\text{-Metilfenantreno}) / (\text{Fenantreno} + 1\text{-Metilfenantreno} + 9\text{-Metilfenantreno})$  (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013).

<sup>2</sup> MeF-2=  $3(2\text{-Metilfenantreno}) / (\text{Fenantreno} + 1\text{-Metilfenantreno} + 9\text{-Metilfenantreno})$  (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013).

<sup>3</sup> MeF-3=  $(2\text{-Metilfenantreno} + 3\text{-Metilfenantreno}) / (\text{Fenantreno} + 1\text{-Metilfenantreno} + 9\text{-Metilfenantreno})$  (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013).

<sup>4</sup> %Rc =  $0,60 (\text{MeF-1}) + 0,40$  (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013).

Como se puede observar en la tabla 5.9, la muestra 1 arrojó un índice metilfenantreno (MeF-1) de 0,60; la muestra 2 de 0,90; y el diluyente Mesa 30 un valor de 0,69; por lo que se infiere de acuerdo a los isómeros del metilfenantreno que las muestras 1 y el diluyente Mesa 30 parecieran tener una madurez similar y menor a la obtenida para la muestra 2.

Por otra parte, la reflectancia de vitrinita calculada ( $R_c$ ) se obtiene a través del índice de metilfenantreno (MeF-1) (tabla 5.9). Si el valor de MeF-1 es menor a 2,2; se utiliza la ecuación  $R_c = 0,6*(MeF-1) + 0,4$  y si por el contrario es mayor a 2,9; se utiliza la ecuación  $R_c = 0,6*(MeF-1) + 2,3$ ; permitiendo determinar la reflectancia de la vitrinita calculada como una medida de la madurez de la roca generadora. Para las muestras analizadas los valores de MeF-1 fueron menores a 2,2 (0,60 a 0,90; tabla 5.9), por lo que se estimó la reflectancia de vitrinita ( $R_c$ ) a través de la primera ecuación. Los valores calculados de  $R_c$  varían entre 0,75 a 0,93 (tabla 5.9). Una vez estimada  $R_c$ , se determinó la etapa de madurez, utilizando el gráfico propuesto por Radke et al. (1986), y se obtuvo que las muestras abarcan casi todo el rango del valor de la  $R_c$  estimada entre 0,65 a 1,35% de  $R_m$ , lo que explica que las muestras se ubican en una madurez temprana en inicio de ventana de petróleo.

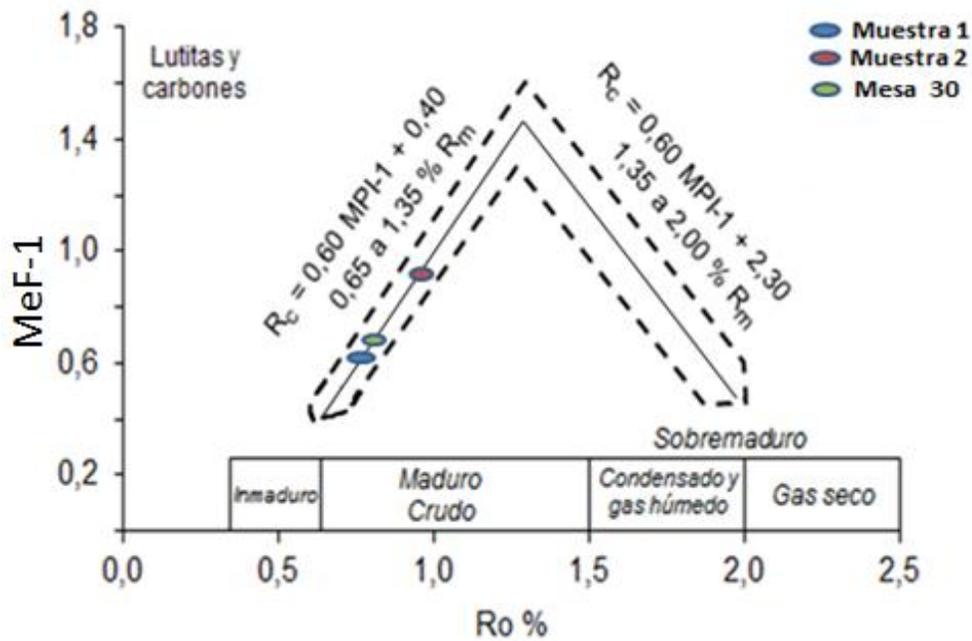


Fig. 5.15 Relación 1-metilfenantreno (MeF-1) y la reflectancia de la vitrinita calculada ( $R_c$ ) para crudos estudiados del área Junín.

Es de vital importancia mencionar que la muestra 2 pudo haberse afectado por variaciones en el tipo de materia orgánica y/o en la litología de la roca generadora,

razón por la cual podrían obtenerse valores más elevados de madurez, generando en algunos casos, sobrestimaciones en la etapa de madurez térmica de la muestra.

A continuación, las figuras 5.16, 5.17 y 5.18 muestran el fragmentograma de masa  $m/z = 184$  para las muestras de crudos 1 y 2; y el diluyente Mesa 30, donde se observa la distribución del dibenzotiofeno y los tetrametilnaftalenos. Los indicadores de madurez basados en los tetrametilnaftalenos indican la mayor estabilidad térmica de los isómeros  $\beta$ -metil sobre los  $\alpha$ -metil sustituidos (Alexander et al., 1985 en Hill et al., 2004). El isómero 1,3,6,7-TeMeN ( $\alpha\beta\beta\beta$ ) es predominantemente  $\beta$ -metil sustituido y el 2,3,6,7-TeMeN es completamente  $\beta$ -metil sustituido, haciendo a estos dos isómeros energéticamente favorables en comparación con los otros tetrametilnaftalenos. Por ello, las relaciones TeMeN-1, TeMeN-2, TeMeN-3 y TeMeN-4 se incrementan con el avance de la madurez térmica (Hill et al., 2004). La Tabla 5.10 contiene las cuatro relaciones calculadas para los tetrametilnaftalenos (TeMeN-1, TeMeN-2, TeMeN-3 y TeMeN-4).

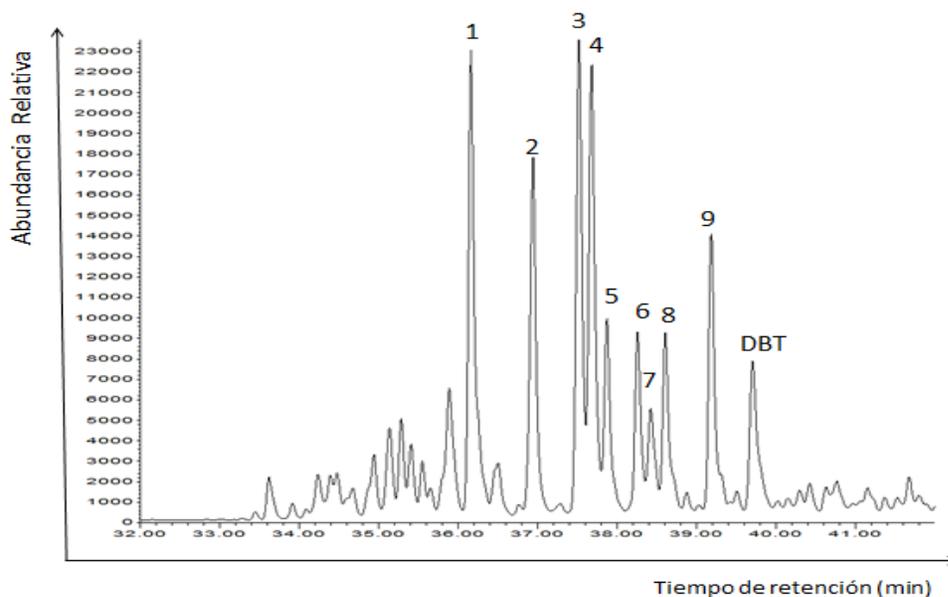


Fig. 5.16 Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en fragmentogramas de relación  $m/z = 184$  para la muestra 1. 1 = 1,3,5,7-TeMeN, 2 = 1,3,6,7-TeMeN, 3 = 1,2,4,6-TeMeN + 1,2,4,7 + 1,4,6,7-TeMeN, 4 = 1,2,5,7-TeMeN, 5 = 2,3,6,7-TeMeN, 6 = 1,2,6,7-TeMeN, 7 = 1,2,3,7-TeMeN, 8 = 1,2,3,6-TeMeN, 9 = 1,2,5,6 + 1,2,3,5-TeMeN, DBT = Dibenzotiofeno.

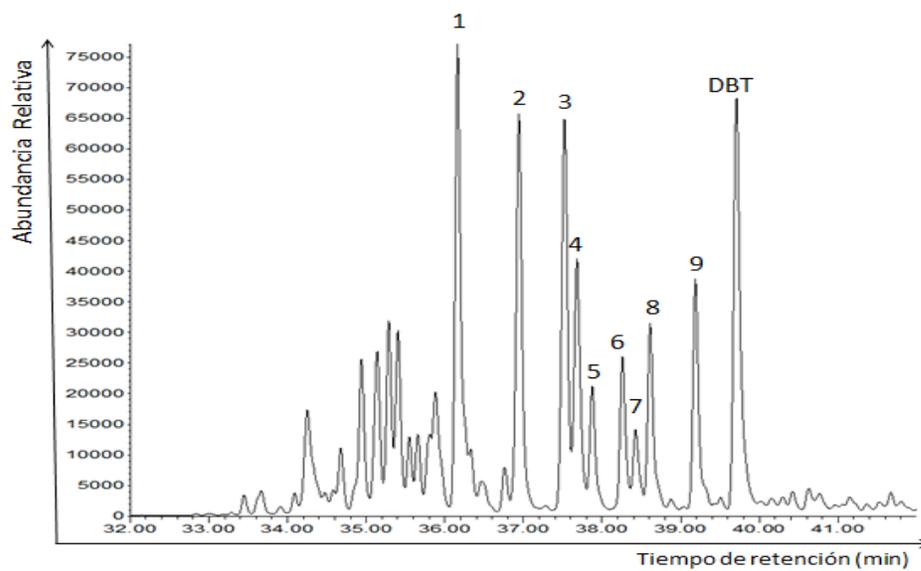


Fig. 5.17 Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en fragmentogramas de relación  $m/z = 184$  para la muestra 2. 1 = 1,3,5,7-TeMeN, 2 = 1,3,6,7-TeMeN, 3 = 1,2,4,6-TeMeN + 1,2,4,7 + 1,4,6,7-TeMeN, 4 = 1,2,5,7-TeMeN, 5 = 2,3,6,7-TeMeN, 6 = 1,2,6,7-TeMeN, 7 = 1,2,3,7-TeMeN, 8 = 1,2,3,6-TeMeN, 9 = 1,2,5,6 + 1,2,3,5-TeMeN, DBT = Dibenzotiofeno.

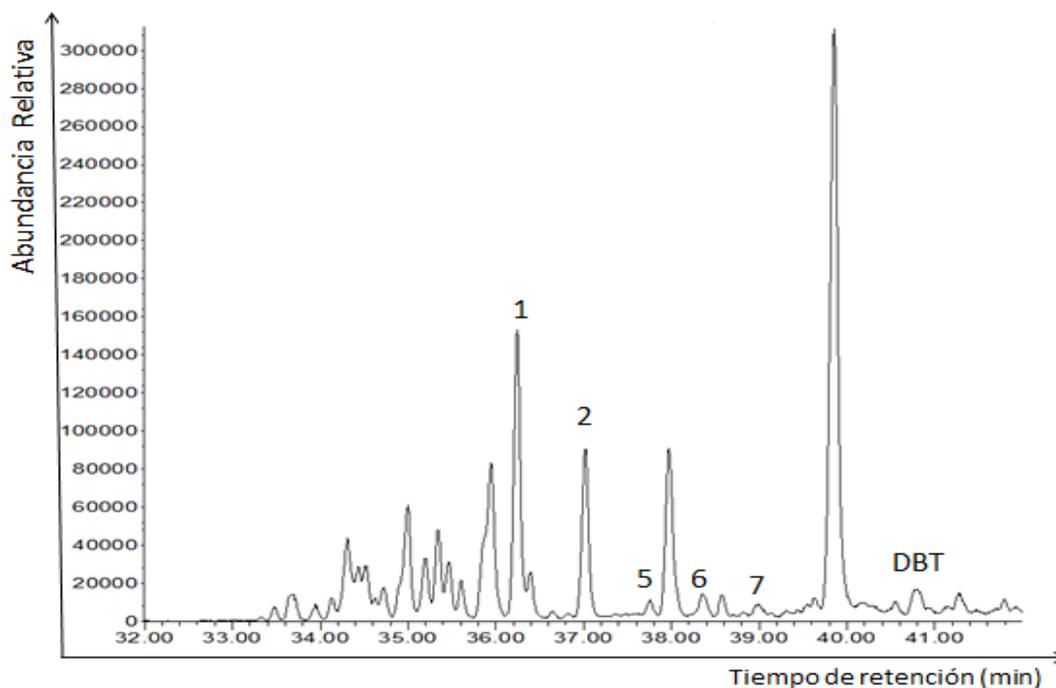


Fig. 5.18 Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en fragmentogramas de relación  $m/z = 184$  para el diluyente Mesa 30. 1 = 1,3,5,7-TeMeN, 2 = 1,3,6,7-TeMeN, 5 = 2,3,6,7-TeMeN, 6 = 1,2,6,7-TeMeN, 7 = 1,2,3,7-TeMeN, 8 = DBT.

Tabla 5.10 Relaciones calculadas para los tetrametilnaftalenos.

Muestra	TeMeN-1 <sup>1</sup>	TeMeN-2 <sup>2</sup>	TeMeN-3 <sup>3</sup>	TeMeN-4 <sup>4</sup>
1	0,62	0,43	0,63	0,13
2	0,66	0,59	0,59	0,17
Mesa 30	0,95	1,00	0,88	0,24

Estos resultados guardan relación con los obtenidos anteriormente, puesto que la muestra 2 sigue presentando un nivel de madurez térmica mayor que la muestra 1. Por otro lado, el diluyente Mesa 30 presenta un nivel de madurez térmica mayor a las muestras 1 y 2.

Finalmente, basado en el estudio de los biomarcadores y marcadores aromáticos de la fracción de hidrocarburos aromáticos en este trabajo especial de grado, se infiere que las muestras 1, 2 y el diluyente Mesa 30 presentaron variaciones en los niveles de madurez, indicando que éstas se encontraron en una madurez temprana en inicio de ventana de petróleo, siendo el Mesa 30 el de mayor madurez térmica entre todas las muestras, seguido de la muestra 2, y por último la muestra 1. Así mismo, de acuerdo a los resultados para determinar la litología, se pudo inferir que la muestra 1 proviene de una roca generadora de litología carbonática. Por su parte, la muestra 2 y el diluyente Mesa 30 presentaron una distribución que refleja una litología de roca generadora de origen siliciclástico.

Por otro lado, pese a no haber analizado la fracción de hidrocarburos saturados, por referencia de otros trabajos realizados en el área de estudio, se infirió que el origen de la materia orgánica es de tipo marino (carbonato marino o roca marina marga), depositada bajo condiciones anóxicas a subóxicas. Así mismo, hay variaciones considerables en la relación  $V / (V + Ni)$  en muestras de crudos del fluvial del mismo campo en estudio, que indican que estas muestras de crudos probablemente se hayan generado de una roca generadora depositada bajo diversas condiciones redox.

A continuación, se presentan los resultados de la fracción de asfaltenos de las muestras estudiadas.

### 5.3. Asfaltenos

Como ya fue mencionado en la sección anterior la masa de los asfaltenos retenida en el tope de la columna se determinó por diferencia de peso. Estos compuestos fueron sometidos a estudio mediante el método de la Mancha de Olliensis con el propósito de evaluar la posible precipitación de asfaltenos en la zona de interés. En la tabla 5.11 se encuentran los gramos de las muestras de crudos que se pesaron para llevar a cabo el estudio, resaltando que se utilizó el doble de xileno, ya que las muestras de crudos no se lograban diluir con facilidad. Es por esto que la relación volumétrica de crudo/xileno utilizada en esta prueba fue 1:2.

Tabla 5.11 Gramos de las muestras de crudo pesado y xileno para llevar a cabo la prueba.

<b>Muestra</b>	<b>Gramos de crudos</b>	<b>Gramos de xileno</b>
<b>1</b>	20,10	40,20
<b>2</b>	20,04	40,08

Posteriormente, de la solución de crudo + xileno de ambas muestras se tomaron 10,14 g para continuar con el estudio. Luego, utilizando una bureta se agregaron alícuotas de *n*-heptano ( $C_7H_{16}$ ) a la dilución crudo + xileno, agitando el sistema continuamente durante 1 minuto por cada mL de solvente agregado. Cabe destacar que el procedimiento se repitió una vez para tener una mayor certeza de los ml de *n*-heptano que se debían añadir para que ocurriera la precipitación. En el caso de la solución crudo + xileno de la muestra 1 se tuvieron que agregar 23,5 ml del solvente para que los asfaltenos pudieran precipitar. En el caso de la solución crudo + xileno de la muestra 2 se añadieron 24,5 mL de solvente para que tuviera lugar la precipitación. Cabe destacar que la prueba se realizó primero con el *n*-heptano ( $C_7H_{16}$ ) ya que éste representaba el caso más drástico para que los asfaltenos precipitasen, y también con la finalidad de comparar estos resultados con los que arrojaría la prueba con el diluyente en estudio como solvente, y de esta manera mitigar los problemas asociados a la posible precipitación de los asfaltenos en el área de estudio. En las figuras 5.19 y

5.20 se muestran fotos de la evolución de la mancha a medida que aumenta la cantidad de *n*-heptano agregado a las muestras de crudos en estudio.

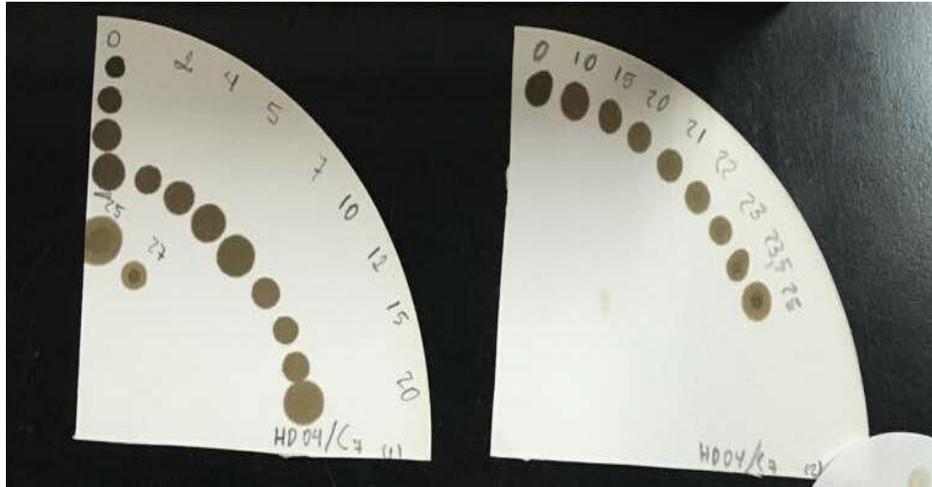


Fig. 5.19 Manchas para el punto de precipitación de la muestra 1.

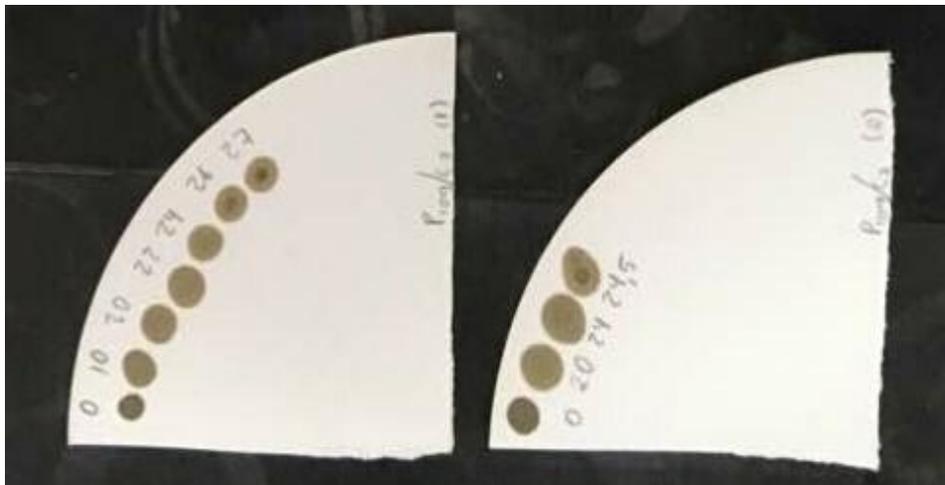


Fig. 5.20 Manchas para el punto de precipitación de la muestra 2.

Para determinar el porcentaje de *n*-heptano indicativo del inicio de la precipitación de los asfaltenos se utiliza la ecuación (15):

$$\%C7 \text{ para precipitar} = \left( \frac{\text{Masa de C7 agregado}}{\text{(Masa de crudo + Masa de C7 agregado)}} \right) \times 100$$

Por otro lado:

$d = \frac{m}{v}$ , de dónde:  $m = d \times v$ , siendo:

d: Densidad (g/ml), en caso del heptano su densidad es 0,6882 g/ml.

m: Masa (g)

v: Volumen (ml)

Para la muestra 1:

$$m1 = 0,6882 \frac{g}{ml} \times 23,5 \text{ ml} = 16,1727 \text{ g}$$

$$\%C7 \text{ para precipitar} = \left( \frac{16,1727 \text{ g}}{(20,10 \text{ g} + 16,1727 \text{ g})} \right) \times 100 = 44,58 \%$$

Para la muestra 2:

$$m2 = 0,6882 \frac{g}{ml} \times 24,5 \text{ ml} = 16,8609 \text{ g}$$

$$\%C7 \text{ para precipitar} = \left( \frac{16,8609 \text{ g}}{(20,04 \text{ g} + 16,8609 \text{ g})} \right) \times 100 = 45,69 \%$$

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento utilizando como solvente el diluyente del campo en estudio, Mesa 30, y a ambas muestras se les llegó a añadir el máximo volumen en ml permitido de solvente, el cual es 100 mL, y para ambos casos resultó que los asfaltenos prevalecieron estables y no precipitaron. En las figuras 5.21 y 5.22 se muestran fotos de la evolución de la mancha a medida que aumenta el volumen de Mesa 30 agregado a las muestras de crudos en estudio.

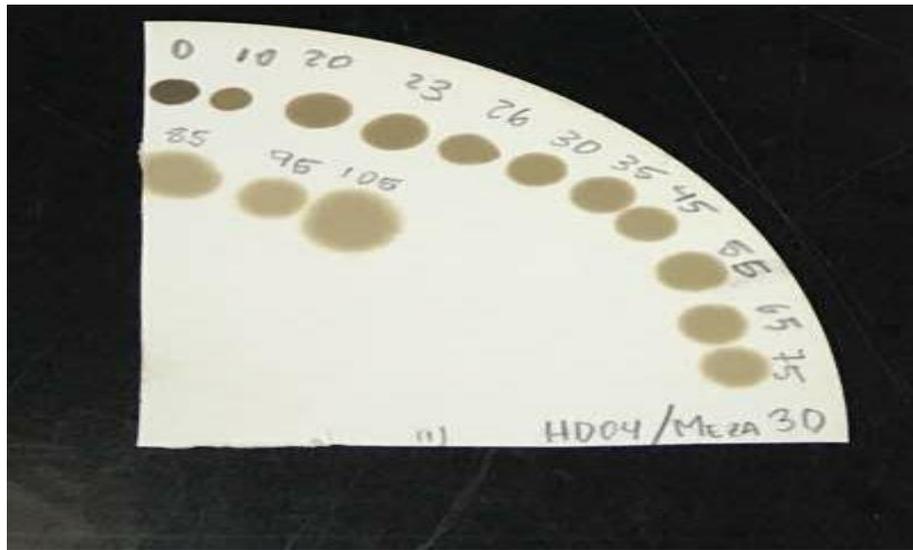


Fig. 5.21 Manchas para el punto de precipitación de la muestra 1.

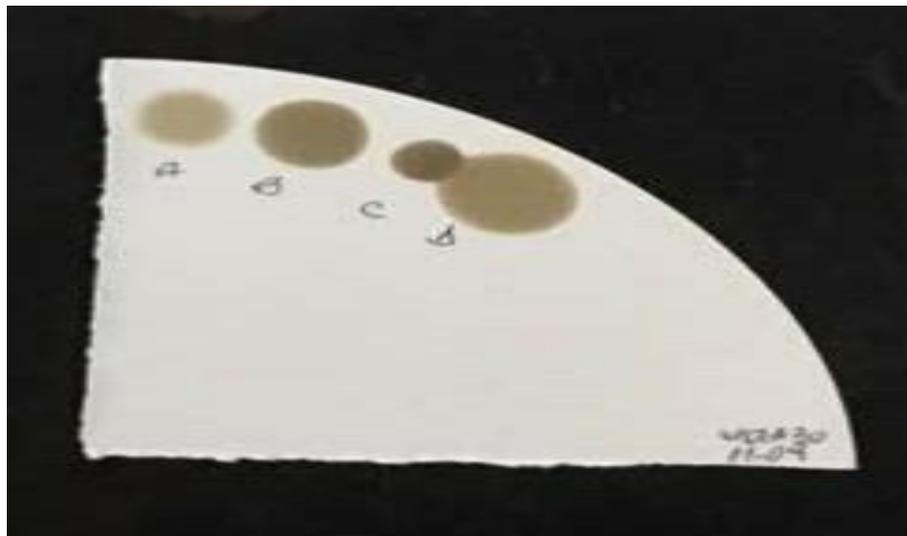


Fig. 5.22 Manchas para el punto de precipitación de la muestra 2.

Por este motivo, se realizó esta prueba de manera convencional colocando una gota de la solución crudo + xileno sobre un papel de filtro, observando el aspecto de la mancha dejada por la gota. Las alícuotas de heptano se siguieron agregando hasta obtener en la mancha sobre el papel, una aureola central más oscura que indicaba la precipitación de asfaltenos. En este caso el resultado fue positivo puesto que los asfaltenos precipitaron. No obstante, la prueba se repitió con Mesa 30 como solvente

pero el resultado no fue el mismo ya que no tuvo lugar la precipitación de los asfaltenos.

Sin embargo, es de vital importancia resaltar que las condiciones en las que el diluyente en estudio se sometió a las pruebas no fueron las más adecuadas, ya que éste cambio drásticamente sus características físicas con respecto al momento en el que fue entregada la muestra. Cambiaron su color y textura, además que habían residuos en el mismo. Por lo que se decidió diluir directamente las muestras de crudos con el diluyente para monitorear su compartimiento, y se observó la aparición de ciertas sustancias orgánicas e inorgánicas (figura 5.23) que alteraban las propiedades de los crudos. Es por ello, que se infiere que Mesa 30 a largo plazo no sea un buen diluyente para estos crudos ya que sus características con el tiempo varían, y dejan en evidencia al diluirse con los crudos la aparición de ciertas sustancias que además de alterar las propiedades físicas y químicas de éstos, pueden traer como consecuencia graves problemas de producción.



Fig. 5.23 Muestra alterada por aparición de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Adicionalmente, también fueron determinados el índice de inestabilidad coloidal (CII) y la relación asfaltenos/resinas con la finalidad de brindar mayor confiabilidad a

los resultados de las pruebas realizadas mediante el método de la Mancha de Olliensis. Por un lado, según la ecuación (7) se tiene:

$$CII = \frac{\%Saturados + \%Asfaltenos}{\%Aromaticos + \%Resinas}$$

Para la muestra 1:

$$CII = \frac{27,55 + 7,94}{33,49 + 31,02} = 0,55$$

Para la muestra 2:

$$CII = \frac{31,21 + 7,82}{30,82 + 30,15} = 0,64$$

Como ambas muestras presentan un índice de estabilidad coloidal inferior a 0,7 (CII < 0,7), y de acuerdo al modelo coloidal del crudo a medida que el CII disminuye, el sistema se hace más estable debido al predominio de las fracciones peptizantes en la mezcla, entonces la muestras 1 y 2 se comportan como crudos estables, por lo que se encuentra lejos una posible precipitación de asfaltenos.

Por otro lado, la relación asfaltenos/resinas viene dada por:

$$A/R = \frac{\%Asfaltenos}{\%Resinas}, \text{ siendo A/R: Relación Asfaltenos/Resinas.}$$

Para la muestra 1:

$$\frac{A}{R} = \frac{7,94}{31,02} = 0,25$$

Para la muestra 2:

$$\frac{A}{R} = \frac{7,82}{30,15} = 0,26$$

De acuerdo a la relación asfaltenos/resinas, ambas muestras se consideran estables ya que están por debajo de 0,35 (A/R < 0,35), por lo que hay bajas probabilidades que tenga lugar la precipitación de los asfaltenos.

A continuación se presenta la figura 5.24 donde se muestra la tendencia que tiene cada uno de los diluyentes utilizados en la zona de estudio desde finales de 2014 hasta finales del 2015, a precipitar los asfaltenos.

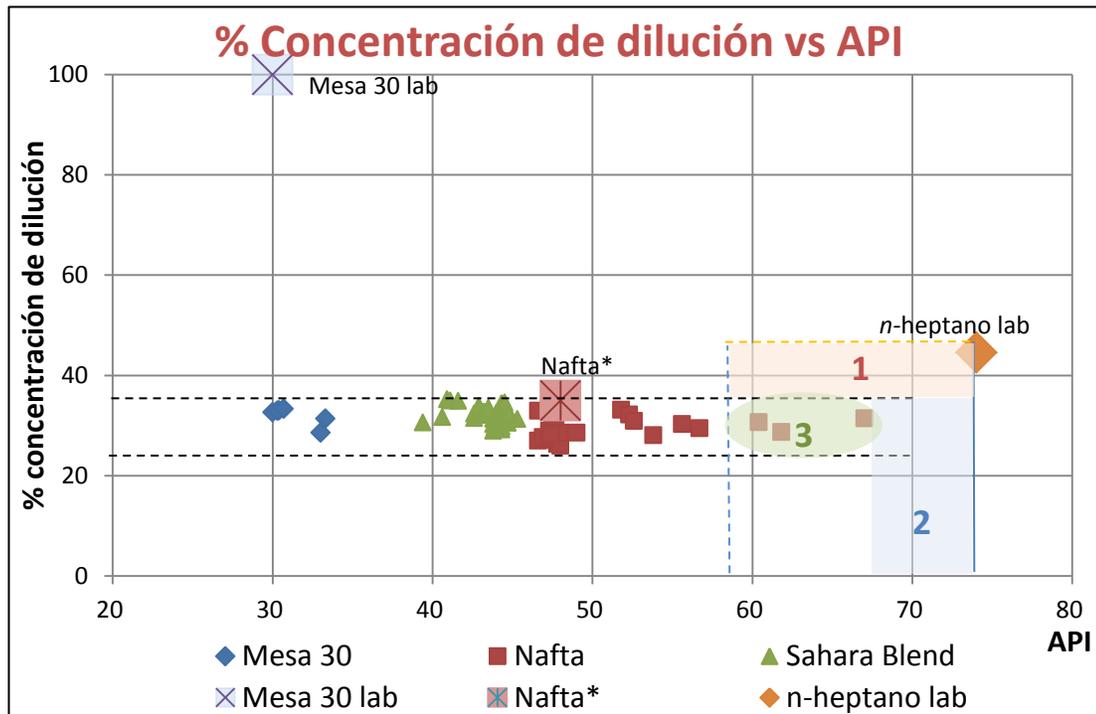


Fig. 5.24 Tendencia de los distintos diluyentes a precipitar los asfaltenos.

La zona 1 se interpreta como zonas donde posiblemente tenga lugar la precipitación de asfaltenos por una alta concentración (%) de dilución. Por su parte, la zona 2 se interpreta como zonas donde hay una alta probabilidad que precipiten los asfaltenos a causa de diluyentes que tengan una composición química similar al *n*-heptano. Por último, en la zona 3 de operación se infiere que haya ocurrido la precipitación de los asfaltenos. Además de lo anteriormente mencionado, se estima que a pesar que las muestras 1 y 2 en estudio no mostraron precipitación de los asfaltenos mediante el uso de Mesa 30 como diluyente, éstos posiblemente hayan precipitado después de los sucesivos cambios de diluyente que se llevaron a cabo durante enero-febrero y abril-mayo de 2015 (Fig. 3.14).

Así mismo, se infiere que estos sucesivos cambios de diluyente no solo hayan precipitado los asfaltenos, sino también pudieron haber causado diversos daños a los yacimientos que condujeron a la considerable declinación de producción a finales de 2014 y durante gran parte de 2015. Además, como se observa en la figura 5.8 durante este periodo de tiempo no solo se cambió drásticamente el diluyente producto de las diferentes estrategias de mantenimiento mayor en el Mejorador, sino que también se cambió diariamente la relación crudo/diluyente que se enviaba a los pozos, por lo cual la calidad de los crudos se vio perjudicada, dificultando su manejo tanto en el subsuelo como en superficie, y afectando de esta manera las estrategias de explotación de estos yacimientos.

#### **5.4. Optimización a los sistemas de levantamiento y explotación de los yacimientos**

Las estrategias operacionales para optimizar la producción de los yacimientos del campo en estudio, son:

- Separación SARA periódicamente en función de cambios de características de producción (mayor relación gas-crudo y de producción de agua). De esta manera se puede analizar la composición de los crudos y tener indicios del comportamiento de los asfaltenos en los mismos.
- Determinación de biomarcadores y marcadores aromáticos de la fracción de los hidrocarburos saturados y aromáticos, para reconocer el origen de la materia orgánica de la roca generadora, litología, la madurez térmica (en caso de tener yacimientos con crudos generados por distintas rocas fuente) y algún proceso de alteración de los crudos (biodegradación o mezclas de crudos con distinto nivel de biodegradación), que se vayan incorporando a los trenes de producción, es decir, zonas nuevas a producción e ir integrándolas con el resto del campo para caracterizar y zonificar los fluidos con fines de optimizar producción. Esto es denominación del seguimiento de producción.
- Realizar pruebas de compatibilidad entre los crudos de los diferentes horizontes productores y el diluyente; así como también al sistema de bombas de levantamiento.

- El diluyente que se desea utilizar no debe tener una composición química similar al *n*-heptano, pues éste representa un tipo de diluyente muy drástico para que los asfaltenos precipiten.
- Se deben controlar desde superficie los parámetros necesarios, tales como API del producto y la relación de dilución e ir ajustando con el tiempo para mantener una ventana operacional de acción.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

- De acuerdo a la composición SARA, las muestras 1 y 2 en estudio son crudos del tipo aromáticos - intermedios.
- El diluyente (Mesa 30) del campo en estudio fue sometido al análisis SARA, pero hubo un alto porcentaje de pérdida de los hidrocarburos saturados y aromáticos producto de una alta volatilidad de estos componentes, por lo que la composición SARA real del diluyente no se pudo determinar.
- A pesar de no haber analizado la fracción de hidrocarburos saturados, por referencia de otros trabajos en el área de estudio, se infiere que el origen de la materia orgánica es de tipo marino (carbonato marino o roca marina marga), depositada bajo condiciones anóxicas a subóxicas. Así mismo, hay variaciones considerables en la relación  $V / (V + Ni)$  en muestras de crudos del fluvial del mismo campo en estudio, que indican que estas muestras de crudos probablemente se hayan generado de una roca generadora depositada bajo diversas condiciones redox.
- Basado en los biomarcadores y marcadores aromáticos de las fracciones de los hidrocarburos aromáticos, se determinó que los crudos en estudio, presentaron variaciones en los niveles de madurez, indicando que éstas se encontraron en una madurez temprana en inicio de ventana de petróleo, siendo el Mesa 30 el de mayor madurez térmica entre todas las muestras, seguido de la muestra 2, y por último la muestra 1.
- Los parámetros basados en biomarcadores y marcadores aromáticos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los crudos en estudio, respecto a la litología, indican que la muestra 1 proviene de una roca generadora carbonática. De igual manera, la muestra 2 y el diluyente Mesa 30 presentaron

una distribución que refleja una litología de roca generadora de origen siliciclástico.

- En los últimos años ha ocurrido una pérdida de los hidrocarburos saturados y aromáticos como consecuencia de la producción, es decir, de la liberación del gas que se encontraba disuelto en los crudos producto del agotamiento de los yacimientos, haciéndolos cada vez más pesados. Así como también del aporte de las bacterias aeróbicas contenidas en las aguas meteóricas que provienen del acuífero infinito altamente activo que se encuentra en la zona de estudio.
- Para el año 2015, se observó que las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos analizados en las muestras de los pozos A y B no reflejaron alguna relación con los años anteriores, por lo que se estima que a pesar de la continuidad de las arenas D1-D2-D3, el acuífero en la zona no haya alterado a los crudos 1 y 2 pertenecientes a las arenas D1/D2, correspondientes a zonas recién descubiertas en el norte y al sur del campo en estudio.
- A través del método de la mancha de Olliensis, se determinó que en las muestras 1 y 2 en estudio, utilizando el diluyente Mesa 30 como solvente, que los asfaltenos prevalecieron estables y no precipitaron.
- Se realizó una prueba de manera convencional colocando una gota de la solución crudo + xileno sobre un papel de filtro, observando el aspecto de la mancha dejada por la gota. Las alícuotas de *n*-heptano se siguieron agregando hasta obtener en la mancha sobre el papel, una aureola central más oscura que indicaba la precipitación de asfaltenos. Por otro lado, el resultado en el caso del Mesa 30 como solvente fue el mismo que en la prueba anterior ya que no tuvo lugar la precipitación de los asfaltenos.
- Adicionalmente, también fueron determinados el índice de inestabilidad coloidal (CII) y la relación asfaltenos/resinas con la finalidad de brindar mayor confiabilidad a los resultados de las pruebas realizadas mediante el método de la Mancha de Olliensis, y el resultado fue el mismo, la no precipitación de los asfaltenos.

- El diluyente en estudio cambió drásticamente sus características físicas al momento de realizar la prueba con respecto al momento en el que fue entregada la muestra. Cambiaron su color y textura, además que habían residuos en el mismo. Por lo que se diluyó directamente las muestras de crudos con el diluyente para monitorear su compartimiento, y se observó la aparición de ciertas sustancias orgánicas e inorgánicas que alteraban las propiedades de los crudos. Es por ello, que se infiere que Mesa 30 a largo plazo no sea un buen diluyente para estos crudos ya que sus características con el tiempo varían, y dejan en evidencia al diluirse con los crudos la aparición de ciertas sustancias que además de alterar las propiedades físicas y químicas de éstos, pueden traer como consecuencia graves problemas de producción.
- A pesar que las muestras 1 y 2 en estudio no mostraron precipitación de los asfaltenos mediante del uso de Mesa 30 como diluyente, éstos posiblemente hayan precipitado después de los sucesivos cambios de diluyente y cambios diariamente de la relación crudo/diluyente que se enviaba a los pozos. Por lo que se afectaron las estrategias de explotación de estos yacimientos.

## **CAPÍTULO VII**

### **RECOMENDACIONES**

- Separación SARA periódicamente en función de cambios de características de producción (mayor relación gas-crudo y de producción de agua). De esta manera se puede analizar la composición de los crudos y tener indicios del comportamiento de los asfaltenos en los mismos.
- Determinación de biomarcadores y marcadores aromáticos de la fracción de los hidrocarburos saturados y aromáticos, para reconocer el origen de la materia orgánica de la roca generadora, litología, la madurez térmica (en caso de tener yacimientos con crudos generados por distintas rocas fuente) y algún proceso de alteración de los crudos (biodegradación o mezclas de crudos con distinto nivel de biodegradación), que se vayan incorporando a los trenes de producción, es decir, zonas nuevas a producción e ir integrándolas con el resto del campo para caracterizar y zonificar los fluidos con fines de optimizar producción. Esto es denominación del seguimiento de producción.
- Realizar pruebas de compatibilidad entre los crudos de los diferentes horizontes productores y el diluyente; así como también al sistema de bombas de levantamiento.
- El diluyente que se desea utilizar no debe tener una composición química similar al *n*-heptano, pues éste representaría un tipo de diluyente muy drástico para que los asfaltenos precipiten.
- Se deben controlar desde superficie los parámetros necesarios, tales como API del producto y la relación de dilución e ir ajustando con el tiempo para mantener una ventana operacional de acción.

## CAPÍTULO VIII

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alberdi, M., Moldowan, J., Peters, K., y Dahl, J. (2001). Stereoselective biodegradation of tricyclic terpenes in heavy oils from the Bolivar coastal fields, Venezuela. *Organic geochemistry, volumen* (32), pp. (181-191).

Alexander, R., Magi, R., Rowland, S., Sheppard, P., y Dahl. (2001). Stereoselective biodegradation of tricyclic terpenes in heavy oils from the Bolivar coastal fields, Venezuela. *Organic geochemistry, volumen* (32), pp. (181-191).

Ancheyta, J. (2013). Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum, *Taylor & Francis Group*.

Anju, W. (2011). Development of asphaltene deposition tool (ADEPT). Houston, Estados Unidos.

Ariza, E., Gutiérrez, J., Bolaño, A., y Santafé, E. (2012). Análisis de la simulación de precipitación de asfaltenos en el crudo del Campo Colorado. *Revista Fuentes: El Reventón Energético., vol. x, n° 1*, pp. 55-62, 2012.

Audemard, F., Azpirixaga, I., Baumann, P., Isea, A., Latreille, M. (1985). Marco Geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. *VI Congreso Geológico Venezolano Caracas: Sociedad Venezolana de Geólogos*; pp. (70-107).

Audemard, F., Azpirixaga, I., Baumann, P., Isea, A., Latreille, M. (1985). Marco Geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. *VI Congreso Geológico Venezolano Caracas: Sociedad Venezolana de Geólogos*; pp. (70-107).

Ballard, A., Mullins, O., y Pomerantz, A. (2013). La ciencia de los asfaltenos revela secretos de los yacimientos. *Oilfield, vol. 24, n° 4*, pp. (14-25).

Bellorini, J. P., J. Casas, P. Gilly, P. Jannes, P. Matthews, D. Soubeyrand y J. Ustáriz (2003). *Definition of a 3D Integrated Geological Model in a Complex and Extensive Heavy Oil Field, Oficina Formation, Faja del Orinoco, Venezuela*. AAPG Annual Convention.

Blanc, P., y Connan, J. (1993). Crude Oils in Reservoirs: the Factors Influencing their Composition, in *Applied Petroleum Geochemistry*, M. L. Bordenave (ed). Techni p, pp. (149-174).

Borges, B., Del Carpio, E., Urbina, C., y Ortega, N. (2014). Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos: *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, pp. 218-229, 2014.

Borges, O. (2013). Los Asfaltenos y sus efectos en la producción del petróleo. *Portal del petróleo*. Recuperado de <http://www.portaldelpetroleo.com/2013/04/los-asfaltenos-y-sus-efectos-en-la.html> [Consulta: 2017, Mayo 17].

Bourbonniere, R., y Meyers, P. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of lakes Ontario and erie. *Limnology oceanography*, volumen (41), pp. (352-359).

Brito, L., y Del Valle, G. (2012). Modelaje termodinámico de la solubilidad de los asfaltenos de un yacimiento en el oriente del país, utilizando la ecuación de estado (Ed) cubica de Peng Robinson.

Brocks, J., y Summons, R. (2003). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *Treatise on geochemistry*. Editado por Holland, H., y Turekian, K. *Biogeochemistry*, volumen (8), pp. (63-115).

Campos, H. (2009). Estudio de extracción de asfaltenos del crudo extrapesado Carabobo.

Cant, D. (1982). *Fluvial Facies Models and Their Application*. En P.A. Scholle & D. Spearing (Eds) *Sandstone Depositional Environments*. AAPG Memoir 31, p.115-137.

Casas, J. (2004). *Sedimentological Model of the B1-B2 Reservoir Units, Oficina Formation in the Sincor Field (Early Miocene, Orinoco Heavy Oil Belt, Venezuela)*. Sincor Internal Report, Petroleum Department. 86 p.

Casas, J., González, M., y Marfisi, N. (2007). *Interpretación de facies genéticas en pozos verticales/inclinados/horizontales y su integración en el modelo geológico*. IX Congreso Geológico Venezolano. Formación Oficina, Campo Sincor, Bloque Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. Recuperado de [https://www.researchgate.net/publication/249657392 Interpretacion de facies genéticas en pozos verticalesinclinadoshorizontales y su integracion en el modelo geologico Formacion Oficina Campo Sincor Bloque Junin Faja Petrolifera del Orinoco\\_Venezuela](https://www.researchgate.net/publication/249657392_Interpretacion_de_facies_geneticas_en_pozos_verticalesinclinadoshorizontales_y_su_integracion_en_el_modelo_geologico_Formacion_Oficina_Campo_Sincor_Bloque_Junin_Faja_Petrolifera_del_Orinoco_Venezuela) [Consulta: 2017, Julio 17].

Casas, J., González, M., y Marfisi, N. (2007). *Interpretación de facies genéticas en pozos verticales/inclinados/horizontales y su integración en el modelo geológico*. Formación Oficina, Campo Sincor, Bloque Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.

Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., y Ehrmann, U. (1987). *Mathylphenantrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo basin*. *Organic geochemistry, volumen* (13), pp. (73-80).

Chavarría, S., y Niño, A. (2010). *Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado*. Bucaramanga.

Connan, J. (1984). *Biodegradation of crude oils in reservoirs*. *Advances in petroleum geochemistry. London: Academic Press, volumen* (1), pp. (229-335).

Connan, J., Le Tran, K., y Van Der Weide, B. (1975). Alteration of Petroleum in reservoirs. Proceeding 9th world petroleum congresso. Londres. *Applied science publishers, volumen (2)*, pp. (171-178).

Creek, J., Wang, J., y Buckley J. (2009). Verification of Asphaltene-Instability-Trend (ASIST) Predictions for Low-Molecular-Weight Alkanes. *SPE Production & Operations, vol. 24*, n° 2.

Cundar, C. (2013). Modelamiento escalado del daño por precipitación - depositación de asfaltenos en un yacimiento de petróleo. Medellín, Colombia.

Dávila, V. (2012). Compuesto aditivo para petróleo manejador de asfaltenos. *US Patente WO2012002790 A1*.

Delgado, J. (2015). *Precipitación de Asfaltenos*. Cuaderno FIRP S368NT. Mérida-Venezuela.

Demaison, G. (1984). The generative basin. *Petroleum geochemistry and basin evaluation*. AAPG Memoir 35. Tulsa, pp. (1-14).

Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S., y Eglinton, G. (1978). Organic geochemistry indicator of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature, volumen (272)*, pp. (216-222).

Fasola, M., Labayen I., Maselli, G., y Kuris, A. (2005). Alocación de la producción conjunta en reservorios multicapas mediante técnicas geoquímicas. *Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*. Mar del Plata, Argentina.

Fasola, M., Labayen, I., Maselli, G., Potas, G, y Ferreira, L. (2008). Utilización de la geoquímica de yacimientos para determinar la heterogeneidad de los Petróleos de producción de la formación Rayoso, cuenca Neuquina. *Petrotecnia*. Mar del Plata, Argentina.

Fernández, C., Llobregat, M., Jiménez, B., Altomare, V., Labrador, H. (2008). Biodegradación de asfalteno y resinas por microorganismos presentes en suelo contaminado con hidrocarburo.

Gafanhao, M., y Delgado, J. (2008). Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. *Revista Ciencia E Ingeniería*, pp. 225-232.

Goldschmidt, V. (1937). Petrología química II: elementos trazas e isótopos. *The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks*, pp. (655-672). Londres, Inglaterra: Chemical Society.

González de Juana, C., Iturralde, J., Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Foninves Tomo II; pp. 1031.

González de Juana, C., Iturralde, J., y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Foninves Tomo II; pp. 1031.

González, M. (2010). *La Geoquímica*. La Plata, Argentina.: La guía. Recuperado de <http://quimica.laguia2000.com/general/la-geoquimica> [Consulta: 2017, Mayo 25].

Goual, L., Sedghi, M., Wang, X., y Zhu, Z. (2014). Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols. *Langmuir*, vol. 30, n° 19, p. 5394–5403.

Goual, L., y Sedghi, M. (2015) «Role of ion-pair interactions on asphaltene stabilization by alkylbenzenesulfonic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 440, pp. (23-31).

Haeseler, F., Behar, F., Garnier, D., y Chenet, P. (2010). First stoichiometric model of oil biodegradation in natural Petroleum systems: Part I – The bioclass 0D approach. *Organic geochemistry*, volumen (41), pp. (1156-1170).

Head, I., Jones, D., y Larter, S. (2003). Biological Activity in the Deep Subsurface and the Origin of Heavy Oil. *Nature*.

Herrera, C. (2014). Un modelo de daño de formación por precipitación de asfaltenos a escala de campo: aplicación de un campo productor Colombiano.

Hirschberg, A., Jong, L., Schipper, B., Maijer., J. (1984). SPE J, pp. (283-293).

Horstad, I., y Larter, S. (1997). *Petroleum Migration, Alteration, and Remigration within Troll Field, Norwegian North Sea*. AAPG Bull, volumen (81), N° 2, pp. (222-248).

Hughes, W. (1984). Use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources, in Palacas, ed., *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*, AAPG. *Studies in geology*, volumen (18), pp. (181-196).

Huguet, C. (2005). *Geoquímica y biogeoquímica*. Bogotá, Colombia.: Universidad de los Andes. Recuperado de <http://geociencias.uniandes.edu.co/index.php/investigacion/ciencias-planetarias> [Consulta: 2017, Junio 17].

Hunt, J. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. Freeman, W. New York, segunda edición (743).

*Introducción a la Geoquímica del petróleo*. (2017). La comunidad Petrolera. Recuperado de <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2017/05/introduccion-geoquimica-petroleo.html> [Consulta: 2017, Julio 25].

Izquierdo, A. (2013). Biodegradación de HAPs durante la bioremediación aeróbica de suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo. *Análisis de poblaciones bacterianas y genes funcionales*. Barcelona, España.

Jinggui, L., Philp, P., Zifang, M., Wenhui, L., Jianjing, Z., Guojun, C., Mei, L., y Zhaoyun, W. (2004). Aromatic hydrocarbons in crude oils and source rocks and their application to oil-source rock correlation in the Tarin basin, NW China. *Journal of Asian earth science*, volumen (25), pp. (251-269).

Jobson, A., Cook, F., Westlake, D. (1972). Microbial utilization of crude oil. *Applied Microbiol, volumen* (6), pp. (1082-1089).

Jones, R. (1984). Comparison of carbonate and shale source rocks. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. Editado por Palacas, J. *American association petroleum geologist*. Tulsa, pp. (163-180).

Kallevik, H. (2014). *Asphaltenes* [En línea]. Recuperado de <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/prosessering/gjester/2014Kallevik.pdf> [Consulta: 2017, Julio 17].

Kaufman, R., Ahmed, A., Elsinger, R. (1990). Gas Chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico. *GCS-SEPM Foundation 9th Annual Research Conf. Procc.*, (D.Shumaker and B.F.Perkins, eds), Austin, 1990; pp. (263-282).

Kian, S., y Solaimany, A. (2014). Evaluation of asphaltene inhibitors effect on aggregation coupled sedimentation process. *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 35, n° 3, pp. (329-337).

Killops, S., y Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell publishing (393). USA.

Kopper, R., Decoster, E., Curtis, C., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., Kupsch, N., Linares, L., Rough, H., y Waite, M. (2002). Yacimientos de petróleo pesado. *Oilfield Review*, pp. (32-55).

Lara, E. (2010). Evaluación del uso de la resina de sábila como inhibidor de la floculación de asfaltenos.

León, B., Ramirez, B., Romero, J., y Jiamas, T. (2014). Principales reacciones de la petroquímica.

Lohie, A., Zendehboudia, S., Shafieib, A., Bahadoric, A., Jamesa, L., y Elkameld A. (2014). Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects,

experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, n° 5, pp. (857– 875).

López, L. (2013). *Biomarcadores: Aplicaciones en la Geoquímica del Petróleo*. Ediciones de la Biblioteca de la Universidad Central de Venezuela (EBUC-UCV).

López, L., Lo Monaco, S. (2010). Geoquímica d crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. Cuenca oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV*, volumen (25), nro. 2, pp. (41-50).

Loya, D. (2013). *Tecnologías para la restauración de suelos contaminados por hidrocarburos*. Tuxpan de Rodriguez Cano.

Mackenzie, A., Hoffman, C., Maxwell, J. (1981). Molecular parameters of maturation in the toarcian shales, Paris basin, France III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et cosmochimica acta*, volumen (45), pp. (1345-1355).

Madrid, M. (2009). *Cuenca oriental de Venezuela*. Portal del Petróleo. Recuperado de <http://www.portaldelpetroleo.com/2009/06/cuenca-oriental-de-venezuela-parte-i.html> [Consulta: 2017, Julio 17].

Madrid, M. (2009). *Cuenca oriental de Venezuela*. Portal del Petróleo. Recuperado de <http://www.portaldelpetroleo.com/2009/06/cuenca-oriental-de-venezuela-parte-i.html> [Consulta: 2017, Julio 28].

Madrid, M. (2016). *Geoquímica del Petróleo*. Portal del Petróleo. Recuperado de <http://www.portaldelpetroleo.com/2016/03/geoquimica-del-petroleo-utilidad-de-los.html> [Consulta: 2017, Mayo 13].

Mansoori, A. (2010). Remediation of Asphaltene and other Heavy, Proceedings, pp. 12-23.

Marte, Y. (2014). *Que es la Geoquímica*. Yineiry revista. Santo Domingo, República Dominicana. Recuperado de <http://yineiry.blogspot.com/2014/12/que-es-la-geoquimica.html> [Consulta: 2017, Mayo 10].

McCarthy, K., y Rojas, K. (2011). Geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. *Oilfield review*, volumen (23), nro 2, pp. (36-47).

Medina, B. (2014). *Caracterización Geoquímica del crudo de Cuyabeno-40 (Unidad U-Superior, Fm-Napo) en la Cuenca Oriente*. Trabajo especial de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador.

Miall, A. (1992). *Alluvial Deposits*, en: Walker, R. y James, N. *Facies Models: Response To Sea Level Changes*. Geological Association of Canada, p.119-140.

Moldowan, J., Dahl, J., McCaffrey, M., Smith, W., y Fetzer, J. (1985). Application of biological markers technology to bioremediation of refinery by-products. *Energy and fuel*, volumen (9), pp. (155-162).

Moldowan, J., Hwang, R., Ahmed, A. (1994). Oil composition variation and reservoir continuity: Unity Field, Sudan. *Organic Geochemistry*, volumen (21), No. 2, pp. (171-188).

Moldowan, J., Seifer, W., Gallegos, E. (1985). Relationship between Petroleum composition and depositional environment of Petroleum source rocks. *The American association of Petroleum geologist bulletin*, volumen (69), pp. (1255-1268).

Moura, L., Santos, M., Zilio, E., Rolemberg, M., y Ramose, A. (2010). Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 74, nº 1-2, pp. 77-87.

Osorio, R. (2010). *Asfaltenos en el yacimiento de petróleo*. Ingeniería de yacimientos (reservorios), Petroblogger.

Ospino, T. (2009). Aspectos Generales Del Daño De Formación Por Deposición De Asfaltenos en Yacimientos De Petróleo. Medellín, Colombia.

Oung, J., y Philp, P. (1994). Geochemical characteristics of oils from Taiwan. *Journal southeast Asian Earth sciences*, volumen (9), pp. (193-206).

Oyarzun, R., Higuera, P., Cubas, P. (2010). Geoquímica Ambiental e Indicadores Geobotánicos: Geoquímica y Mineralogía Ambiental. UCM. Recuperado de [https://www.aulados.net/GEMM/Documentos/San\\_Quintin\\_Innova/Geoquimica\\_ambiental.pdf](https://www.aulados.net/GEMM/Documentos/San_Quintin_Innova/Geoquimica_ambiental.pdf) [Consulta: 2017, Julio 22].

Padilla D., y Watt, K. (2015). Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control. *Programa de Ingeniería Química*. Universidad de San Buenaventura Cartagena.

Palacios, J. (2011). Síntesis de resinas fenol formaldehído etoxiladas y fenol formaldehído para uso como desemulsionante y dispersante de asfaltenos. Puerto La cruz, Venezuela.

Panuganti, S., Vargas, F., González., D., Kurup, A., y Chapman, W. (2012). PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior. *Fuel*, vol. (93), pp. (658–669).

Parreño, R. (2011). *Geoquímica Isotópica*. Prezi. Recuperado de <https://prezi.com/j4yjuylr3ipk/geoquimica-isotopica/> [Consulta: 2017, Mayo 19].

PDVSA. (2010). Desarrollo integral del bloque Junín. *2do. Congreso Internacional de Crudos Pesados*. Maturín, Estado Monagas, Venezuela. Recuperado de <https://es.slideshare.net/plumacandente/bloque-junin-fpo> [Consulta: 2017, Julio 21].

PDVSA. (2013). Memoria descriptiva de envío de diluyente – recepción y procesamiento de crudo de Junín y otros negocios en instalaciones de Petrocedeno. Informe interno. San Diego de Cabrutica, Venezuela.

PDVSA. (2015). Entendimiento del impacto del acuífero y el movimiento del agua, en la arena D3 del ambiente fluvial de Petrocedeno. Informe interno. Venezuela.

Permaye, A. *La geoquímica orgánica en exploración y producción de petróleo: Perspectivas y ejemplos de aplicación*. Departamento de geoquímica, petrología y prospección geológica. Universidad de Barcelona, España.

Peters, K., Walters, C. y Moldowan J. (2005). Biomarkers and isotopes in the environment and human history. *The Biomarker Guide* (471). Cambridge, Reino Unido: Cambridge University.

Peters, K., y Moldowan, J. (1993). *The biomarker guide, interpreting molecular fossils in Petroleum and ancient sediments*. Prentice hall, 363 p.

Philp, R., Bakel, A., Galvez-Sinibaldi, A., y Lin, L. (1988). A comparison of organosulphur compounds produced by pyrolysis of asphaltenes and those present in related crude oils and tar sands. *Organic geochemistry, volumen* (13), pp. (915-926).

Radke, M. (1987). Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. *Advances in Petroleum geochemistry, volumen* (2), pp. (141-207).

Radke, M., Welte, D., y Willsch, H. (1983). Geochemical study on the well in the western Canada basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et cosmochimica acta, volumen* (46), pp. (1-10).

Radke, M., y Welte, D. (1981). The methylphenantrene index (MPI): A maturity parameter base on aromatic hydrocarbons. *Advances in Organic geochemistry*. Editado por Bjoroy et al., Wiley, J., y Sons, pp. (504-512).

Rincón, A., Chavez, L., Cabrales, C., Restrepo, A., y Calderón, Z. (2011). Asphaltenos, un daño severo en yacimientos altamente subsaturados de aceite volátil. *El Reventón Energético, volumen* (9), nº 2, pp. (73-84).

Rodríguez, A., y Gaspar, S. (2012). Evaluación de la resina de aceite de árbol (Copaifera Officinalis) como agente dispersante de asphaltenos.

Rodríguez, E. (2010). Diseño de un sistema de inyección de anti-asfáltico para minimizar el taponamiento de los capilares de fondo en los pozos del Distrito Norte (PDVSA).

Rodríguez, J. (2011). Ruptura de emulsiones petroleras o/w y w/o mediante la medición de la tensión interfacial, usando un tensiómetro de gota giratoria. Puerto la Cruz, Venezuela.

Rojano, C., Gonzalez, D., y Galeana, C. (2013). Aseguramiento de flujo en los pozos Trion-1 y supremus-1, cinturón plegado perdido. *XXVII Jornadas Técnicas 2013 de la asociación de Ingenieros Petroleros de México*, Golfo de México Norte.

Sabino, C (1986). *El sujeto investigador*. Humanitas, Caracas.

Sabino, C (1992). *El proceso de investigación*. Panapo, Caracas, pp. 216.

Sameer, P., y Vargas, F. (2013). Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. *Fuel*, vol. 108, pp. (417–429).

Schumacher, D., Malizia, D., y Prestía, G. (2003). Exploración geoquímica de superficie para petróleo y gas. *Petrotecnia*, pp. (49-59). Geo-Microbial Technologies, Argentina.

Seifer, W., Moldowan, J., Smith, G., y Whitehead, E. (1978). First proof of structure of a C<sub>28</sub>-pentacyclic triterpane in petroleum. *Nature*, volumen (271), pp. (436-437).

Seifer, W., y Moldowan, J. (1981). Paleoconstruction by biological markers. *Geochimica et cosmochimica acta*, volumen (45), pp. (783-793).

Sepúlveda, J., Bonilla, J., y Medina, Y. (2010). Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros. *Revista Ingeniería y Region*, nº 7.

Silvan, P., Datta, G., y Singh, R. (2008). Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment maturity and secondary migration in the oils of Cambay basin, India. *Organic geochemistry, volumen (39)*, pp. (1620-1630).

Simoneit, B., Grimalt, J., Wang, T., Cox, R., Hatcher, P., y Nissenbaum, A. (1985). Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and fossil woods, ambers and coals. *Organic geochemistry, volumen (10)*, pp. (877-889).

SINCOR. (2007). Cores Synthesis. Informe interno. Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.

Singer, J., Laurent, P., y Bernys, J. (1997). *WEC 1997 Venezuela - Evaluación de Pozos*. Schlumberger Oilfield service; pp. (32-40).

Singer, J., Laurent, P., y Bernys, J. (1997). *WEC 1997 Venezuela - Evaluación de Pozos*. Schlumberger Oilfield service; pp. (32-40).

Sutter, J., y G. Fielder (2003). *Accommodation Control on the Sequence Stratigraphic Evolution of the Oficina Formation in the Zuata Area of the Faja Petrolifera del Orinoco, Eastern Venezuela Basin*. AAPG Annual Convention.

Taylor, R., Nemec, M., Willem, T., y Justin, F. (2015). Remediation of asphaltene-induced plugging of wellbores and production lines. US Patente 20150000915 A1.

Ten haven, H., Leeuw, J., Rullkotter, J., y Bisseret, P. (1989). Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et cosmochimica acta, volumen (53)*, pp. (3073-3079).

Tissot, B., y Welte, D. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, New York. Segunda Edición (699).

Uribe, C., M., Ayala, L., Perezgasga, y Naranjo, L (2011). First evidence of mineralization of Petroleum asphaltene by a strain of *Neosartorya fischeri*. *Microbial Biotechnology, volumen (4)*, nº 5, pp. (663-672).

Van Krevelen, D. (1984). Organic geochemistry - old and new. *Organic geochemistry, volumen* (6), pp. (1-10).

Velásquez, I., y Pereira, J. (2014). Emulsiones de agua en crudo. Aspectos generales. *Revista ingeniería UC, vol.* 21, nº 3, pp. 45-54.

Vielma, O., y Mendoza, K. (2016). *Importancia de la Faja Petrolífera del Orinoco*. Recuperado de <http://www.desdelaplaza.com/poder/faja-petrolifera-del-orinoco-la-reserva-de-crudo-mas-deseada-infografia/> [Consulta: 2017, Julio 29].

Volkman, J., Alexander, R., Kagi, R., Rowland, S., y Sheppard, P. (1984). Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow sub-basin of western Australia. *Organic geochemistry, volumen* (6), pp. (619-632).

Wardroper, A., Hoffmann, C., Maxwell, J., Barwise, A., Goodwin, N., y Park, P. (1984). Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions II. Aromatic steroid hydrocarbons. *Organic geochemistry, volumen* (6), pp. (605-617).

Wenger, L., Davis, C., e Isaken, G. (2001). Multiple controls on Petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE annual technical conference and exhibition*. New Orleans, Louisiana.

White, W. (2003). *Geochemistry*. Cornell University.

Wilkes, M., y Davies, M. (2010). Asphaltene inhibition. *United States Patente* 7795183.

Zarate, L., y Granada, S. (2015). *Asfaltenos*. Recuperado de <https://prezi.com/zlwlj6enstup/lizeth-dayana-zarate-polo/> [Consulta: 2017, Julio 29].

Zullian, C. (2014). *Manejo de Petróleo y gas en superficie: asfaltenos*. Blogspot, Recuperado de <http://manejodepetroleoygas.blogspot.com/2014/04/asfaltenos.html> [Consulta: 2017, Julio 30].