

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



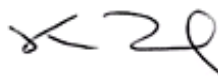
ESTUDIO DE LA VARIABILIDAD VERTICAL DE DATOS  
TERMOGRAVIMÉTRICOS DE ASFALTENOS EN POZOS DEL DOMINIO  
ORIENTAL DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO "HUGO CHÁVEZ"

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por la **Br. Francis E. Núñez A.**, como requisito de aprobar la asignatura proyecto geoquímico II y optar al título de Licenciada en Geoquímica.

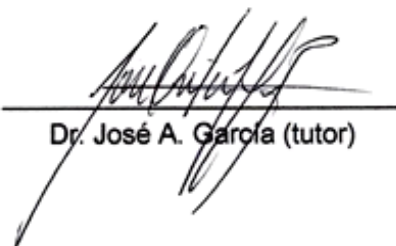
Caracas, Marzo de 2016

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **ESTUDIO DE LA VARIABILIDAD VERTICAL DE DATOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE ASFALTENOS EN POZOS DEL DOMINIO ORIENTAL DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO "HUGO CHÁVEZ"**, presentado por la Br. Francis Eunice Núñez Ascanio, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



Prof. Katya Reategui (tutora)



Dr. José A. García (tutor)



Prof. Patricia Lugo (Jurado)



MSc. Frank Cabrera (Jurado)

## DEDICATORIA

***A Dios.** Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.*

***A mis padres.** Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo. Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.*

*Y a todas aquellas personas que se cruzan en mi vida para hacerla más amena y agradable.*

## AGRADECIMIENTOS

*Primero que nada le agradezco a Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por 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. Al Nazareno de San Pablo, el cual soy devota y a San Onofre por el deseo concedido.*

*A mis padres Marleni Ascanio y Ramón Núñez, por darme la vida, creer en mí y ayudarme a ser la persona que soy hoy en día. A mis hermanos, Alejandro y Margareth que a pesar de nuestras peleas he contado con ellos en momentos de dificultad. A mi sobrino Héctor, para que veas en mí un ejemplo a seguir.*

*A los otros miembros de mi familia que de alguno u otra manera han estado allí apoyándome para realizar este logro.*

*A la Universidad Central por haberme abierto sus puertas y brindado muchas oportunidades, la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ciencias de la Tierra, incluyendo a muchos profesores que siempre han estado para brindarme su apoyo.*

*A PDVSA Intevep, por permitir el desarrollo de este proyecto; incluyendo aquellos profesionales que tuve la dicha de conocer, los cuales me ayudaron con el proceso de mi trabajo, y por los momentos alegres que pase con ellos.*

*A mi tutora la profesora Katya Reategui, no hay palabras de agradecimiento por su gran disposición y dedicación durante todo este proyecto, su constancia y paciencia fue, es y será una gran inspiración para mí.*

*A mi tutor empresarial el Dr. José Antonio García, por todos los conocimientos que me brindo, su disposición para ayudarme a lo largo del proyecto y por enseñarme que la vida laboral es muy diferente a la universitaria.*

*A todos mis amigos, Vionitza Sifontes que ha sido mi amiga incondicional en toda la carrera, a Carla Becerra a pesar de la distancia la aprecio mucho, a mi “mana” Yulimar DeAraujo, mi vida universitaria habría sido aburrida sin ella, a mi amolcita Rebeca Mirabal, y a todos aquellos los cuales compartí momentos muy agradables durante nuestra vida universitaria y en nuestra estadía en Intevep, en ellos esta Jesús Suarez, Juan Volcán, Samuel Bergolla, Endrina Ferreira, Jefferson Escobar, Javier Salazar, Andrés Piñango, Elías Azar, Luis Arreaza, Rebeca Araque, Manuel Luces.*

*Por último a todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son. Gracias.*

*“Por más consejos que te den, hay lecciones que solo aprenderás a base de caídas y golpes”. Anónimo.*

## RESUMEN

Fueron estudiadas térmicamente muestras de asfaltenos del Dominio Oriental de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, con el fin de evaluar la estabilidad de los mismos con respecto a la profundidad, y así poder caracterizarlos a partir de técnicas no convencionales. Para ello se analizaron 5 pozos de los cuales se tomaron 18 muestras a diferentes profundidades; utilizando las técnicas del análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido y a un cuadrupolo de masas (TGA-DSC-QMS); bajo condiciones de una rampa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de 20 mL/min de argón. Conjuntamente esta investigación contempló el uso de los biomarcadores para establecer el nivel de biodegradación de los crudos empleando las escalas de Peters y Moldowan (1993), Wenger *et al.*, (2002) y Larter *et al.*, (2012) denominada MANCO.

Los termogramas del análisis termogravimétrico mostraron como tendencia general, que en la 1ra etapa no ocurre descomposición de la estructura asfáltica; en la 2da ocurre una descomposición lenta y en la 3ra etapa es donde ocurre la transformación rápida a coque. Algunas de las curvas de diferencial calorimétrico presentaron variaciones en el flujo de calor debido a los diferentes procesos que ocurren durante el análisis térmico, permitiendo inferir que estructuralmente presentan diferencias en cuanto a la distribución espacial de los diferentes tipos de enlaces. El análisis por espectroscopía cuadrupolar mostró la generación de compuestos aromáticos como tolueno y benceno, y *n*-alcanos de bajo peso molecular como metano y butano en la 3ra etapa. Recalcando que en algunas muestras se generó un producto gaseoso de relación masa/carga de 64 atribuida al gas SO<sub>2</sub>. Las escalas empleadas, suministraron que las muestras analizadas presentaron una posible mezcla, la cual puede ser atribuida a una segunda carga de crudo fresco dentro del yacimiento que contenía crudo biodegradado y/o un inusual comportamiento de la comunidad microbiana, por lo que no se observó una tendencia aparente de la biodegradación (para ningún pozo) con la profundidad y los resultados del análisis de TGA debido a que los crudos presentan diferentes niveles de alteración.

**Palabras claves:** Asfalteno, TGA-DSC-QMS, escala de MANCO.

## ÍNDICE GENERAL

<b>CONTENIDO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos .....	2
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	4
2.1 Petróleo .....	4
2.2 Asfaltenos .....	7
2.2.1 Comportamiento físico-químico.....	7
2.2.2 Modelos de estructura.....	8
2.2.3 Comportamiento geoquímico .....	14
2.3 Procesos de alteración del petróleo.....	22
2.3.1 Lavado por aguas.....	22
2.3.2 Biodegradación .....	23
2.3.2.1 Escalas de biodegradación .....	26
2.4 Análisis térmicos .....	31
2.4.1 Método termogravimétrico (TG) .....	31
2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	34
2.4.3 Análisis simultáneos.....	34
2.5 Espectrometría de masas cuadrupolar (QMS).....	36
2.6 Antecedentes .....	39
<b>3. ZONA ESTUDIO</b> .....	42
3.1 Cuenca Oriental de Venezuela .....	43
3.2 La Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO) .....	44
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	50
4.1 Técnicas instrumentales empleadas.....	52
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	55

5.1 Determinación del nivel de biodegradación (escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger <i>et al.</i> , (2002)).....	56
5.1.1 Análisis de la fracción de hidrocarburos saturados .....	56
5.1.2 Análisis de la fracción de hidrocarburos aromáticos .....	77
5.2 Determinación del nivel de biodegradación (escala de MANCO) .....	95
5.3 Análisis Térmico .....	104
5.4 Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar.....	132
<b>INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS</b> .....	143
<b>CONCLUSIONES</b> .....	151
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	152
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	153
<b>ANEXOS</b> .....	158
<b>ANEXO 1. Análisis previos (Proyecto Magna Reserva 2007-2010)</b> .....	158
<b>ANEXO 2. Ión m/z 191/177</b> .....	159
<b>ANEXO 3. Ión m/z 217</b> .....	169
<b>ANEXO 4. Ión m/z 253</b> .....	172
<b>ANEXO 5. Biomarcadores MANCO</b> .....	176
<b>ANEXO 6. Espectros de masa</b> .....	196

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>CONTENIDO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>Tabla 1.</b> Algunas técnicas de análisis térmicos y sus características .....	31
<b>Tabla 2.</b> Aplicaciones comunes del TGA y DSC .....	35
<b>Tabla 3.</b> Cantidad de muestras en estudio .....	50
<b>Tabla 4.</b> Condiciones del análisis.....	53
<b>Tabla 5.</b> Resumen del nivel de biodegradación de los pozos en estudio.....	96
<b>Tabla 6.</b> Compuestos y clases utilizadas para la escala de MANCO.....	98
<b>Tabla 7.</b> Comparación entre la escala de Larter <i>et al.</i> , (2012) con la de Peters y Moldowan (1993) y la Wenger <i>et al.</i> , (2002).....	102
<b>Tabla 8.</b> Resumen análisis térmico de muestras de asfaltenos del pozo FT-1E.....	107
<b>Tabla 9.</b> Resumen análisis térmico de muestras de asfaltenos del pozo FN-19.....	113
<b>Tabla 10.</b> Resumen análisis térmico de muestras de asfaltenos del pozo FN-86..	118
<b>Tabla 11.</b> Resumen análisis térmico de muestras de asfaltenos del pozo HA-5.....	122
<b>Tabla 12.</b> Resumen análisis térmico de muestras de asfaltenos del pozo AL-1 ....	127
<b>Tabla 13.</b> Energía de enlace promedio y de formación (Kj/mol) .....	130
<b>Tabla 14.</b> Estadísticos para la técnica de TGA .....	131
<b>Tabla 15.</b> Posibles gases del análisis de QMS .....	132

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>CONTENIDO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>Figura 1.</b> Fracciones principales de un crudo .....	5
<b>Figura 2.</b> Algunos hidrocarburos saturados encontrados en el crudo.....	5
<b>Figura 3.</b> Algunos hidrocarburos aromáticos presentes en el crudo.....	6
<b>Figura 4.</b> Estructura propuesta para una resina .....	7
<b>Figura 5.</b> Comportamiento micelar de los asfaltenos. (a) asfaltenos completamente dispersos en el crudo (b) asociaciones asfaltenos-asfaltenos.....	8
<b>Figura 6.</b> Estructuras promedio propuestas para asfaltenos del crudo El Pao .....	9
<b>Figura 7.</b> Estructuras hipotéticas propuestas de los asfaltenos. La estructura (a) es más rígida que la (b) .....	11
<b>Figura 8.</b> Estructura de asfalteno modelo continental.....	12
<b>Figura 9.</b> Estructura de asfalteno modelo archipiélago.....	12
<b>Figura 10.</b> Modelo coloidal de los asfaltenos. S= solvente; NS= Surfactantes naturales; AsH= molécula de asfalteno hipotética.....	13
<b>Figura 11.</b> Querogeno tipo I.....	15
<b>Figura 12.</b> Querogeno tipo II.....	15
<b>Figura 13.</b> Querogeno tipo III.....	16
<b>Figura 14.</b> Transformaciones de la materia orgánica: acumulación, formación del querógeno y generación del bitumen en la roca fuente y su migración a la roca yacimiento .....	17
<b>Figura 15.</b> Diagrama de la variación de la gravedad API con la biodegradación.....	24
<b>Figura 16.</b> Registro cromatográfico de la fracción saturada C <sub>15+</sub> con el aumento del grado de biodegradación.....	26
<b>Figura 17.</b> Biomarcadores presentes a varios niveles de biodegradación en un crudo .....	28
<b>Figura 18.</b> Escala de biodegradación de Wenger <i>et al.</i> , (2002).....	29
<b>Figura 19.</b> Fragmentogramas C <sub>0-2</sub> fenantrenos (C <sub>0</sub> -2P) para la escala de biodegradación de MANCO.....	30

<b>Figura 20.</b> Equipo de análisis termogravimétrico acoplado a un DSC.....	36
<b>Figura 21.</b> Esquema de un espectrómetro de masas.....	37
<b>Figura 22.</b> Analizador de masas cuadrupolar .....	39
<b>Figura 23.</b> Principales cuencas de Venezuela.....	43
<b>Figura 24.</b> Ubicación de las áreas de la FPO: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo.....	46
<b>Figura 25.</b> Columna sedimentaria de la FPO, con los tres ciclos de transgresión....	46
<b>Figura 26.</b> Columna estratigráfica de la zona de estudio.....	49
<b>Figura 27.</b> Ilustración de las muestras de núcleo de pared de roca y de núcleos ....	51
<b>Figura 28.</b> Equipo de TGA-DSC- QMS.....	52
<b>Figura 29.</b> Esquema de la metodología.....	54
<b>Figura 30.</b> Mapa de la ubicación de los pozos en estudio .....	55
<b>Figura 31.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 99 muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E.....	58
<b>Figura 32.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1767 ft (538,6 m) del pozo FT-1E. ....	59
<b>Figura 33.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 177 y 191 de la muestra a la profundidad 2108 ft (615 m) del pozo FT-1E. ....	60
<b>Figura 34.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ión m/z 217 muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E.....	62
<b>Figura 35.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 99 muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19.....	64
<b>Figura 36.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestras a la profundidad 1845 ft (562,4 m) del pozo FN-19.....	65
<b>Figura 37.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 217 muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19.....	66
<b>Figura 38.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 99 muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86.....	68

<b>Figura 39.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1951 ft (594,7 m) del pozo FN-86.....	69
<b>Figura 40.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 99 muestra a diferentes profundidades del pozo HA-5. ....	71
<b>Figura 41.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1092 ft (332,8 m) del pozo HA-5.. ....	72
<b>Figura 42.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1222 ft (372,5 m) del pozo HA-5. ....	73
<b>Figura 43.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 99 muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. ....	75
<b>Figura 44.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1103 ft (336,2 m) del pozo AL-1.....	76
<b>Figura 45.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1500 ft (457,2 m) del pozo AL-1.....	77
<b>Figura 46.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E.....	79
<b>Figura 47.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E.....	80
<b>Figura 48.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 253 muestra a diferentes profundidades del pozo FT-1E.. ....	81
<b>Figura 49.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19.. ....	83

<b>Figura 50.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19.....	84
<b>Figura 51.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86.....	86
<b>Figura 52.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86.....	87
<b>Figura 53.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	89
<b>Figura 54.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	90
<b>Figura 55.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	92
<b>Figura 56.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	93
<b>Figura 57.</b> Valor de biodegradación de acuerdo a la escala Peters y Moldowan, (1993) vs la profundidad de los pozos.....	97
<b>Figura 58.</b> Valor de biodegradación de MANCO (MN2) vs la profundidad de los pozos.....	100
<b>Figura 59.</b> Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FT-1E.....	106
<b>Figura 60.</b> Curvas termogravimétrica a diferentes profundidades del pozo FT-1E.	108
<b>Figura 61.</b> Registro de barrido calorimétrico diferencial de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FT-1E.....	110

<b>Figura 62.</b> Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FN-19 .....	112
<b>Figura 63.</b> Curvas termogravimétrica a diferentes profundidades del pozo FN-19.	114
<b>Figura 64.</b> Registro de barrido calorimétrico diferencial de los asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FN-19 .....	115
<b>Figura 65.</b> Análisis térmico de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FN-86.. .....	117
<b>Figura 66.</b> Curvas termogravimétricas a diferentes profundidades pozo FN-86....	118
<b>Figura 67.</b> Registro de barrido calorimétrico diferencial de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FN-86.. .....	119
<b>Figura 68.</b> Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del pozo HA-5.. .....	121
<b>Figura 69.</b> Curvas termogravimétricas a diferentes profundidades del pozo HA-5.	123
<b>Figura 70.</b> Registro de barrido calorimétrico diferencial de los asfaltenos a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	124
<b>Figura 71.</b> Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del pozo AL-1.. .....	126
<b>Figura 72.</b> Curvas termogravimétricas a diferentes profundidades del pozo AL-1 .	128
<b>Figura 73.</b> Registro de barrido calorimétrico diferencial de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	129
<b>Figura 74.</b> Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del pozo FT-1E. ....	134
<b>Figura 75.</b> Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del pozo FN-19 .....	136
<b>Figura 76.</b> Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del pozo FN-86. ....	137
<b>Figura 77.</b> Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	139
<b>Figura 78.</b> Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	140

<b>Figura 79.</b> Grafico de valor de MANCO vs % RESIDUO de los diferentes pozos en estudio.....	143
<b>Figura 80.</b> Gráficos de porcentaje de residuo de las muestras de asfalteno vs profundidad de los pozos. ....	145
<b>Figura 81.</b> Gráficos de temperatura mínima de descomposición de las muestras de asfalteno vs profundidad de los pozos. ....	148
<b>Figura 82.</b> Mapa con la generación de SO <sub>2</sub> de los distintos pozos en estudio. ....	150
<b>Figura 83.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1904 ft (580,3 m) del pozo FT-1E.....	159
<b>Figura 84.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2315 ft (705,6 m) del pozo FT-1E.....	160
<b>Figura 85.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2499 ft (761,7 m) del pozo FT-1E.....	161
<b>Figura 86.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1991 ft (606,9 m) del pozo FN-19.....	162
<b>Figura 87.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2103 ft (641,0 m) del pozo FN-19.....	163
<b>Figura 88.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2141 ft (652,6 m) del pozo FN-86.....	164
<b>Figura 89.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1342 ft (402,0 m) del pozo HA-5. ....	165
<b>Figura 90.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1449 ft (441,7 m) del pozo HA-5. ....	166

<b>Figura 91.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1562 ft (476,1 m) del pozo HA-5. ....	167
<b>Figura 92.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1288 ft (392,6 m) del pozo AL-1.....	168
<b>Figura 93.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 217 muestra a diferentes profundidades del pozo FN-86 .....	169
<b>Figura 94.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 217 muestra a diferentes profundidades del pozo HA-5 .....	170
<b>Figura 95.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 217 muestra a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	171
<b>Figura 96.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 253 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19...	172
<b>Figura 97.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 253 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86...	173
<b>Figura 98.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 253 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1... ..	174
<b>Figura 99.</b> Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 253 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. ...	175
<b>Figura 100.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 105 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E .....	176
<b>Figura 101.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 156 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 170 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E .....	177
<b>Figura 102.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B)	

Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E .....	178
<b>Figura 103.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 217 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E .	179
<b>Figura 104.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 105 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. .	180
<b>Figura 105.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 156 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 170 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	181
<b>Figura 106.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1.....	182
<b>Figura 107.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 217 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. ..	183
<b>Figura 108.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 105 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	184
<b>Figura 109.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 156 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 170 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	185

<b>Figura 110.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5.....	186
<b>Figura 111.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 217 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5...	187
<b>Figura 112.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 105 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 .....	188
<b>Figura 113.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 156 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 170 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 .....	189
<b>Figura 114.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 .....	190
<b>Figura 115.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 217 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86.	191
<b>Figura 116.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 105 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. ....	192
<b>Figura 117.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 156 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B)	

Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 170 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. ....	193
<b>Figura 118.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. ....	194
<b>Figura 119.</b> A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 217 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19.	195
<b>Figura 120.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del argón .....	196
<b>Figura 121.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del metano .....	196
<b>Figura 122.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del agua .....	197
<b>Figura 123.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del etano .....	197
<b>Figura 124.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del propano .....	198
<b>Figura 125.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del sulfuro de hidrogeno.....	198
<b>Figura 126.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del dióxido de carbono .....	199
<b>Figura 127.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del dióxido de azufre .....	199
<b>Figura 128.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del benceno.....	200
<b>Figura 129.</b> Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del tolueno.....	200

## 1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de yacimientos es una tarea de gran importancia para la explotación de campos de hidrocarburos. Uno de los retos actuales de mayor trascendencia nacional, representa la caracterización de los yacimientos en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO) que constituye la concentración certificada más grande de crudo pesado y extra pesado del mundo. Se encuentra situada en la parte sur de la Cuenca Oriental de Venezuela y debido a su extensión está dividida en cuatro áreas administrativas: Boyacá (antes Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antes Hamaca) y Carabobo (antes Cerro Negro). La FPO contiene 1.360.000 MMBLS de petróleo original en sitio, del cual un mínimo de 20% es técnicamente recuperable (USGS, 2009; OPEC, 2014).

Debido a que la FPO posee crudos de alta densidad y alta viscosidad (crudos pesados y extra-pesados), originados por procesos de alteración, como la biodegradación (Latin Petroleum, 2011), los mismos no pueden ser extraídos por medio de métodos convencionales.

Este trabajo plantea estudiar un tipo de muestra que no ha sido empleada anteriormente con fines de caracterización geoquímica de la FPO, como lo son las muestras de núcleo de pared de roca. Estas muestras permiten el estudio de fluidos no producibles (a menor costo que las muestras de núcleo comúnmente empleadas), que son aquellos que están intrínsecamente relacionados con el factor de recobro, lo que ofrece una mejor certidumbre en la caracterización del yacimiento para comprender cuál sería el mejor método de recuperación para la extracción de los recursos que quedaron retenidos e interactuando con la matriz inorgánica.

Los asfaltenos son una fracción importante, ya que en los crudos pesados y extrapesados representan un porcentaje considerable. Adicionalmente, son los más resistentes frente a los procesos de biodegradación, por lo que la información que se obtiene a partir de su estudio refleja las características propias del crudo original. Es

importante destacar, que el análisis de esta fracción se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción.

Se consideró la termogravimetría (TG) para caracterizar el proceso de alteración térmica, ya que brinda información directa sobre la estabilidad del material, los procesos globales más importantes y los rendimientos netos de productos volatilizados, además de ser necesaria para la correcta interpretación de la técnica de diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) (Calderón y Cotte, 1983). Adicionalmente, se plantea que los resultados sean correlacionables con parámetros geoquímicos como el nivel de biodegradación. Esto permitirá entender mejor el marco geológico/geoquímico asociado a los yacimientos petrolíferos de esta área.

De acuerdo a lo antes mencionado se plantean los siguientes objetivos para llevar a cabo la investigación:

### **1.1 Objetivo general**

Evaluar la estabilidad térmica de los asfaltenos con respecto a la profundidad en pozos de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, del Dominio Oriental, con miras a caracterizar a partir de técnicas no convencionales esta fracción del crudo

### **1.2 Objetivos específicos**

1. Analizar mediante termogravimetría acoplada a calorimetría diferencial de barrido, y a un cuadrupolo de masas (TGA-DSC-QMS, por sus siglas en inglés), muestras de asfaltenos de extractos de núcleo de pared de roca, ubicados a diferentes profundidades.

2. Interpretar los datos obtenidos de análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), correspondiente a la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos provenientes de los extractos de núcleos de pared de roca en estudio.
  
3. Correlacionar los resultados de la caracterización térmica con el nivel de biodegradación.

## 2. MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los aspectos más relevantes del marco teórico consultado para llevar a cabo los objetivos previstos en esta investigación. Se mostrarán los fundamentos teóricos en relación con el petróleo, en especial el crudo y sus fracciones constituyentes: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos, haciendo énfasis en los últimos. De igual manera, se explican los procesos de alteración que ocurren en el yacimiento una vez migrado el crudo, y las técnicas experimentales que serán empleadas, las cuales son: análisis térmico y espectrometría de masas.

### 2.1 Petróleo

El petróleo es un líquido viscoso (menos denso que el agua) de origen natural e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos de estructuras orgánicas variadas con distinta masas moleculares, que se extrae de lechos geológicos continentales y marítimos. Esta mezcla posee fracciones en diversos estados físicos (comportamiento multifásico) que puede variar en proporción dentro de cada yacimiento. El petróleo se conoce genéricamente como una fuente de energía fósil y puede contener compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, y pequeñas cantidades de elementos metálicos como níquel, hierro y vanadio (Thomas, 2001).

La fracción líquida se denomina crudo, y éste puede ser separado debido a su naturaleza compleja en cuatro fracciones en base a su polaridad: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (figura 1) (Hunt, 1995), siendo los últimos la fracción con mayor polaridad, que posee estructuras más complejas y mayor masa molecular que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (Killops y Killops, 1993).

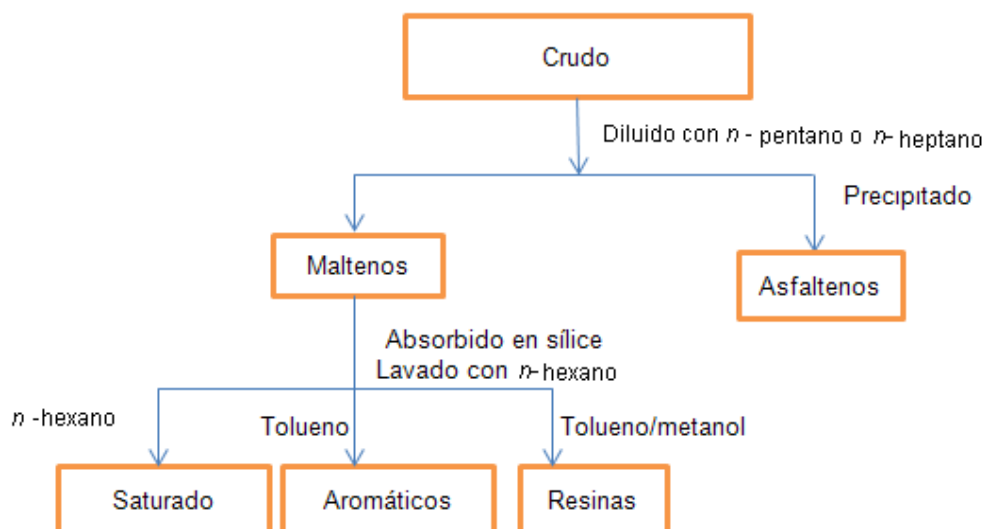


Figura 1. Fracciones principales de un crudo (modificado del Speight, 2007).

**Hidrocarburos saturados:** son compuestos no polares que pueden ser lineales (*n*-parafinas), ramificados (isoparafinas) y cíclicos (naftenos), formados principalmente por carbono e hidrógeno como los mostrados en la figura 2. Todos los *n*-alcanos desde  $C_1$  hasta  $C_{40}$  (y algunos mayores a  $C_{40}$ ) están presentes en los crudos, usualmente en concentraciones de 15-20% m/m, pero su concentración puede ser muy baja en crudos muy degradados. En los alcanos ramificados se encuentra un grupo de compuestos de importancia geoquímica llamados isoprenoides acíclicos (Tissot y Welte, 1984), y los saturados cíclicos son los compuestos más comunes en los crudos pudiendo alcanzar un 40-50% en promedio (Hunt, 1995).

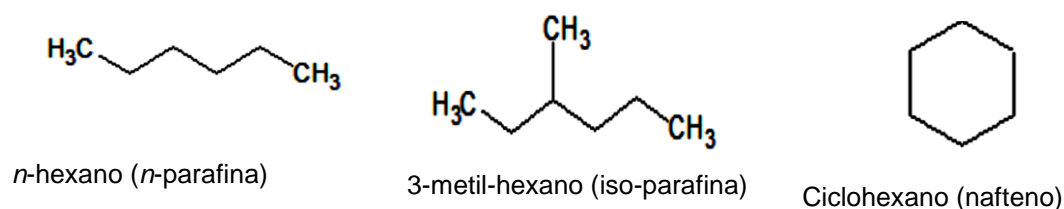


Figura 2. Algunos hidrocarburos saturados encontrados en el crudo.

**Hidrocarburos aromáticos:** son compuestos insaturados de estructuras cíclicas con uno o varios anillos bencénicos, cuyos átomos están unidos por dobles enlaces conjugados que les dan el carácter aromático y una energía de resonancia usualmente elevada, por lo cual difieren mucho de los hidrocarburos saturados en cuanto a su comportamiento químico y propiedades. Algunos de los hidrocarburos aromáticos que han sido identificados en crudos son: benceno (un anillo), naftaleno (dos anillos), fenantreno y antraceno (tres anillos), pireno, benzoantraceno y criseno (cuatro anillos). En la figura 3 están ilustrados algunos de ellos (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995).

De igual manera, existen compuestos aromáticos que incluyen azufre tales como tioles, tiofenos y benzotiofenos; nitrógeno como pirroles, índoles, piridinas, quinolinas y carbazoles y oxígeno que corresponden principalmente a anillos con grupos acídicos (Hunt, 1995).

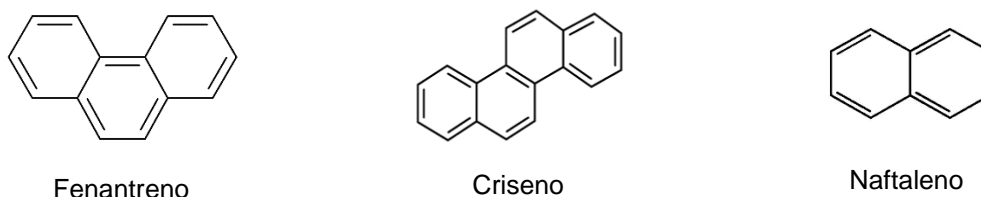


Figura 3. Algunos hidrocarburos aromáticos presentes en el crudo.

**Resinas:** son compuestos de estructura parecida a la de los asfaltenos pero con menor masa molecular (figura 4). Se definen operacionalmente como la fracción del crudo insoluble en álcalis y ácidos, pero completamente solubles en *n*-alcanos incluyendo hidrocarburos como el pentano, hexano y heptano (Yen y Chilingarian, 2000). Las resinas estabilizan las partículas de asfaltenos dispersas y pueden encontrarse en forma de líquidos viscosos o sólidos amorfos y ser de colores claros a oscuros (Hunt, 1995). Contienen unidades básicas de anillos aromáticos, grupos alquilo (mayormente grupos metil y un menor número de cadenas largas), ramificados, y cicloalquilo, además de algunos grupos polares que incluyen átomos

de azufre, nitrógeno y oxígeno; además de una cantidad menor de ácidos, ésteres y éteres (Tissot y Welte, 1984).

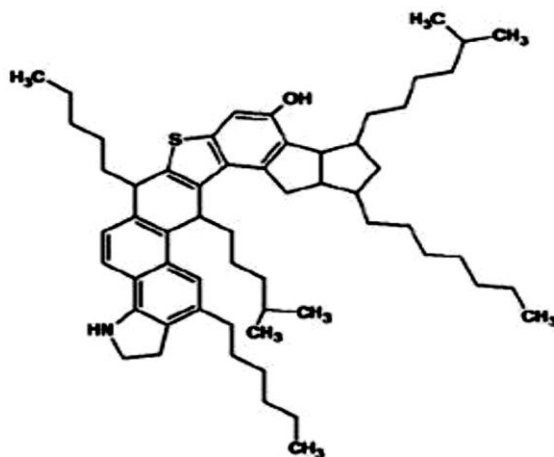


Figura 4. Estructura propuesta para una resina (tomado de Murgich *et al.*, 1996).

## 2.2 Asfaltenos

### 2.2.1 Comportamiento físico-químico

Los asfaltenos pueden ser definidos operacionalmente como la fracción del crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo masa molecular ( $n$ -C<sub>5</sub> a  $n$ -C<sub>7</sub>), pero solubles en tolueno, constituyendo entre 0 y 20 % de la masa total del crudo. Son sólidos friables e infusibles, de color marrón oscuro a negro y aunque la composición no está totalmente definida, se establece que están constituidos por una mezcla compleja de componentes poliaromáticos, determinada principalmente por carbono e hidrógeno (90% o más de su masa total). Son compuestos de alto masa molecular (700 a 2.000 g/mol), que pueden precipitar del crudo durante su manejo (Tissot y Welte, 1984).

En el crudo, las moléculas de asfaltenos y resinas se encuentran dispersas en un medio continuo de componentes no polares (hidrocarburos). En la figura 5 se presenta el modelo coloidal del crudo; donde en la figura 5a se observa una cantidad suficiente de resinas y aromáticos en comparación con la figura 5b que se

encuentran las asociaciones asfaltenos-asfaltenos que generan las precipitaciones de los mismos. Esto ocurre en crudos donde hay poca cantidad de resinas y aromáticos respecto a la cantidad de asfaltenos, por ejemplo en crudos pesados biodegradados (Sheu, y Mullins 1995).

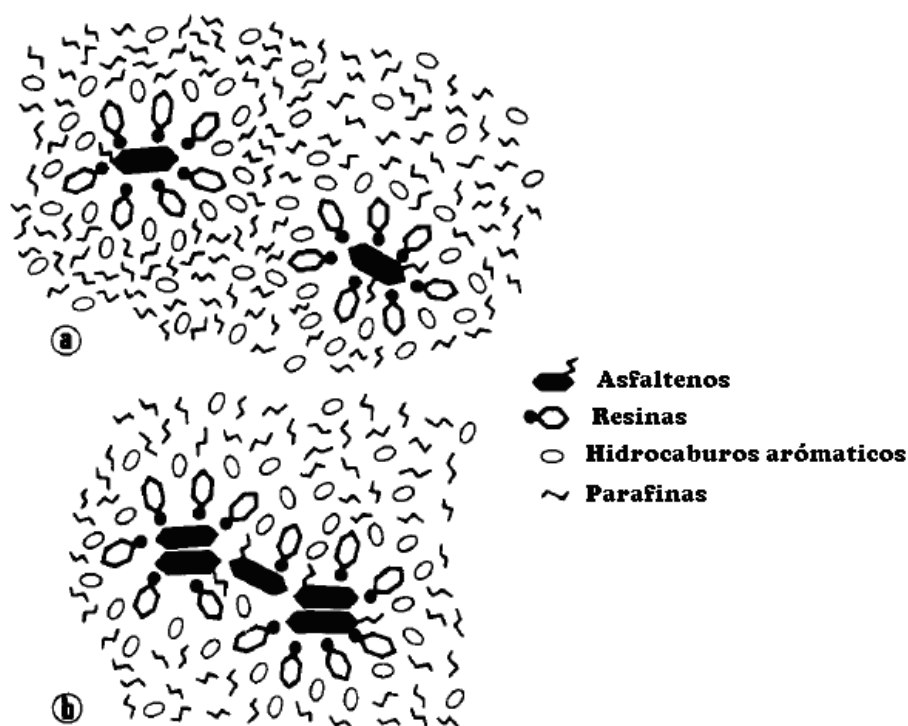


Figura 5. Comportamiento micelar de los asfaltenos. (a) asfaltenos completamente dispersos en el crudo (b) asociaciones asfaltenos-asfaltenos (tomado de Tissot y Welte, 1984).

### 2.2.2 Modelos de estructura

Los asfaltenos poseen una gran cantidad de anillos aromáticos y nafténicos condensados que pueden estar sustituidos con grupos alquílicos, en las que se encuentran diversos grupos funcionales como ésteres, ácidos carboxílicos, fenoles, aminas aromáticas, entre otros; también contienen heteroátomos como S, N y O así como elementos traza de metales como hierro, vanadio y níquel. La cantidad de anillos aromáticos puede ir desde 4 hasta 20 anillos bencénicos y comparándolo con las resinas hay un incremento de la masa molecular, de la aromaticidad y contenido

de compuestos con N y S. Debido a la presencia de S, N y O, la polaridad de la molécula de asfaltenos es determinante mediante las reacciones de puente de hidrogeno o ácido-base (Hunt, 1995).

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y por lo general depende del crudo del cual provienen, el agente precipitante usado y las condiciones en que se precipitó, entiéndase presión y temperatura. Cabe destacar que existe una notable diferencia de los asfaltenos que son precipitados con *n*-heptano con respecto a los precipitados con *n*-pentano, la relación H/C de los que son precipitados con *n*-heptano es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad, asimismo las relaciones con otros elementos heteroatómicos N/C, O/C, S/C son usualmente más altas con este solvente lo que se debe a la alta proporción de estos elementos en esta fracción del crudo (Sheu y Mullins, 1995).

Acevedo *et al.*, (1982) determinaron mediante análisis elemental las masas moleculares para los asfaltenos del crudo El Pao-Venezuela. De acuerdo con los resultados obtenidos, propusieron dos estructuras promedios (figura 6) estableciendo que los asfaltenos, forman moléculas de naturaleza polimérica y además, la masa molecular de los asfaltenos depende de la polaridad del solvente empleado para caracterizar a los mismos.

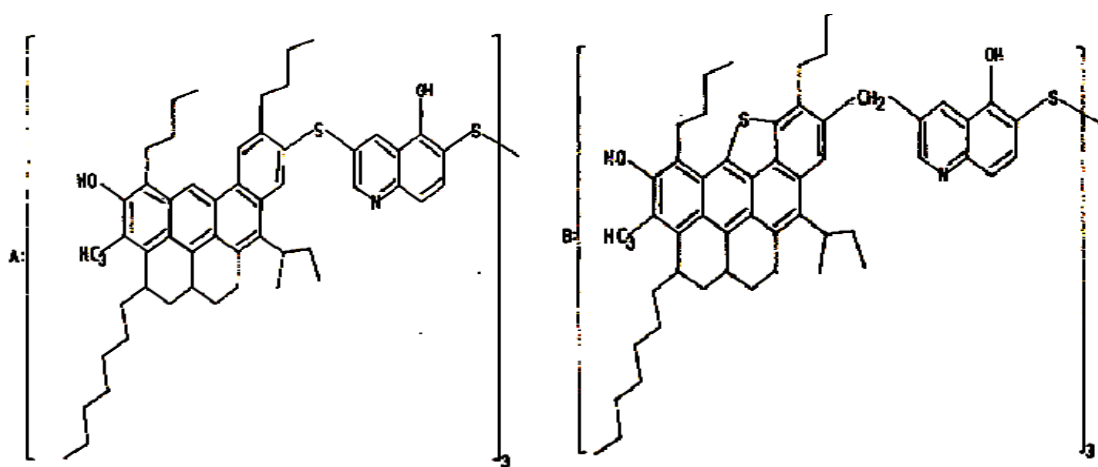


Figura 6. Estructuras promedio propuestas para asfaltenos del crudo El Pao (tomado de Acevedo *et al.*, 1982).

Estudios realizados por Acevedo *et al.*, (1985) en muestras de resinas y asfaltenos pertenecientes a las regiones de Monagas y Anzoátegui de la Faja Petrolífera del Orinoco, les permitieron identificar que estos últimos pueden presentar una composición química relativamente definida, y que las variaciones en las masas moleculares de los mismos se encuentran asociadas al tipo de solvente utilizado durante la precipitación. Este fenómeno puede ser atribuido en parte a la contaminación por resinas y al hecho de que los asfaltenos son una mezcla compleja de diferentes tipos de moléculas.

En las últimas décadas se ha hecho un esfuerzo enorme en encontrar una estructura promedio para esta fracción del crudo. Técnicas como cromatografía líquida con permeación de gel, cromatografía de gases con espectrometría de masas, desorción/ionización de una matriz mediante láser, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción óptica, espectroscopía molecular de fluorescencia, microscopia de sonda de barrido, entre otras, han sido empleadas para comprender la naturaleza molecular de esta fracción y cómo las moléculas que la componen interactúan para formar agregados y coloides (Caballero *et al.*, 2013). Cabe destacar que los resultados de algunas de esas técnicas coinciden en que los asfaltenos contienen de 4 a 10 anillos aromáticos.

Gutiérrez *et al.*, (2001) emplearon un método innovador para elucidar la estructura de los asfaltenos utilizando p-nitrofenol (PNF) conocido por formar complejos con transferencia de carga, con características solubles e insolubles en el medio de reacción. Dentro de su metodología, el PNF fue removido por extracciones sucesivas ácido-base con hidróxido de calcio acuoso. Las fracciones obtenidas fueron denominadas como A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> en la cual la fracción A<sub>1</sub> tuvo muy baja solubilidad en tolueno a temperatura ambiente, en comparación con la fracción A<sub>2</sub> donde la solubilidad con tolueno fue mucho mayor. Establecieron que los asfaltenos son una mezcla de compuestos con una gran diferencia de solubilidades, la fracción A<sub>1</sub> insoluble constituye una estructura más rígida (figura 7a) que representa una fase coloidal con un empaquetamiento más compacto, que es dispersada por la fracción A<sub>2</sub> con una estructura menos rígida (figura 7b).

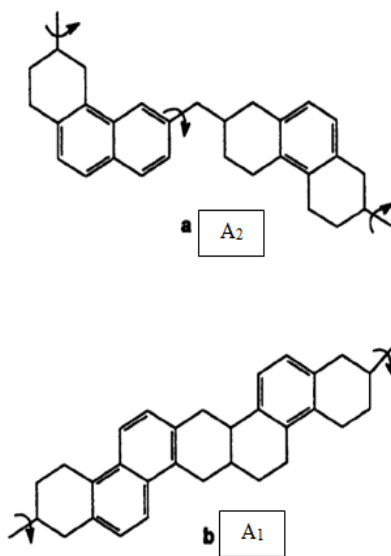


Figura 7. Estructuras hipotéticas propuestas de los asfaltenos. La estructura (a) es más rígida que la (b) (tomado de Gutiérrez *et al.*, 2001).

Durand *et al.*, (2010) presentaron dos enfoques del modelo estructural de la molécula de asfalto, “continental” (también llamado tipo “isla”) y “archipiélago” estudiados mediante análisis de resonancia magnética nuclear, para investigar la macroestructura de los mismos. Ellos indican que los asfaltenos son una mezcla de estructura tipo archipiélago y tipo continental y que las interacciones en las soluciones van a depender de las reparticiones entre las moléculas de asfalto tipo continental y tipo archipiélago. La figura 8 ilustra el modelo continental o tipo isla el cual constituye una molécula aromática condensada compuesta por hidrocarburos aromáticos policíclicos que pueden ser sustituidos por cadenas alquílicas. En este modelo se propone que la atracción entre asfaltenos está favorecida por la interacción poliaromática pero está limitada por la repulsión estérica de las cadenas alifáticas que rodean la estructura. Por otro lado, el modelo de archipiélago ilustrado en la figura 9, muestra la estructura del asfalto conformada por pequeños anillos aromáticos enlazados entre sí por cadenas alquílicas y puentes tio-éter, donde se propone que las interacciones de los asfaltenos se producen por puentes de hidrógeno. Cabe destacar que los asfaltenos de tipo continental son más polares en

tolueno que los de tipo archipiélago por ende es de esperarse que ellos tiendan mas a agregarse.

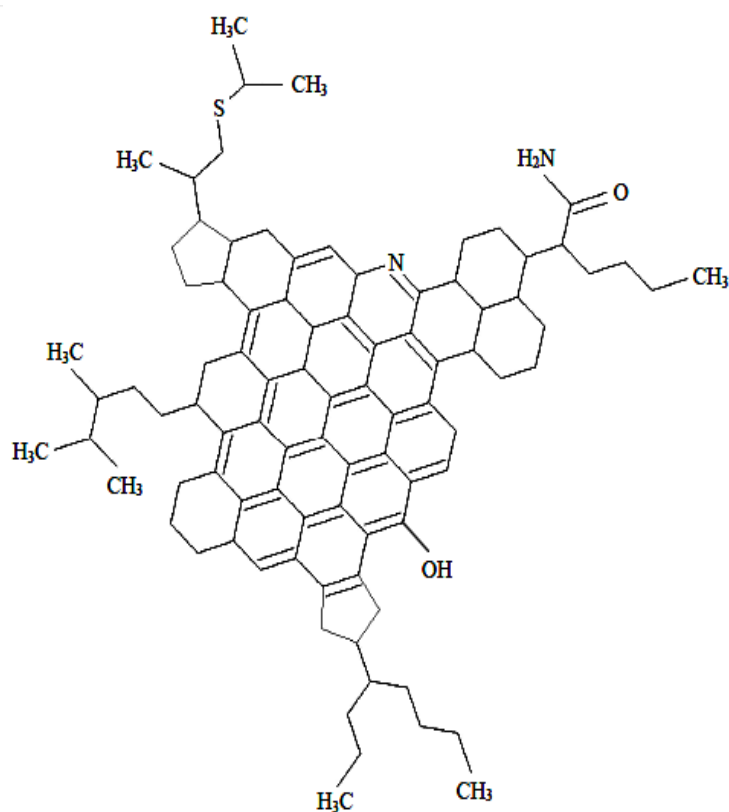


Figura 8. Estructura de asfalteno modelo continental (tomado de Durand *et al.*, 2010).

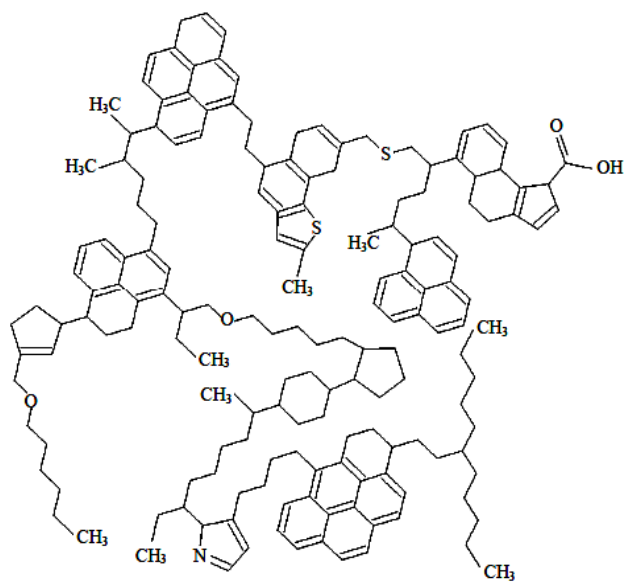


Figura 9. Estructura de asfalteno modelo archipiélago (tomado de Durand *et al.*, 2010).

Acevedo *et al.*, (2010) verificaron la congruencia entre los modelos estructurales propuestos anteriormente en cuanto a las propiedades y comportamiento, planteando un modelo coloidal observado en la figura 10, donde se ilustran las estructuras coloidales de una molécula de asfalto hipotética con y sin los surfactantes naturales, rodeadas por el solvente, agregados de  $A_2$  y mínimas cantidades de  $A_1$ .

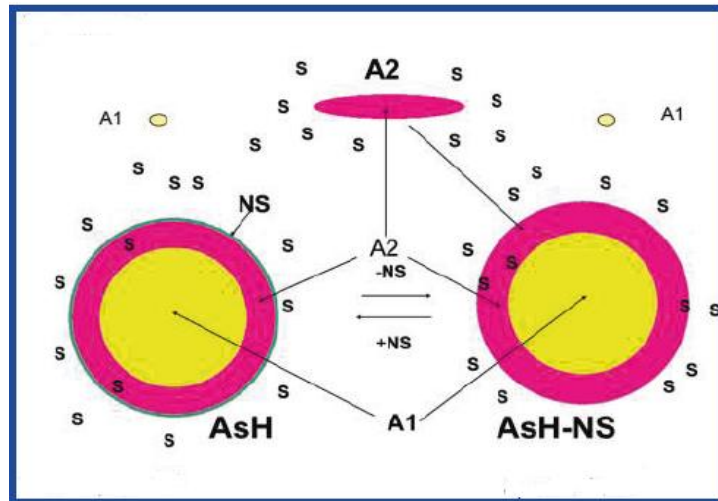


Figura 10. Modelo coloidal de los asfaltos. S= solvente; NS= Surfactantes naturales; AsH= molécula de asfalto hipotética (tomado de Acevedo *et al.*, 2010).

En la figura 10,  $A_1$  se encuentra en el sector principal indicado por el color amarillo, observándose que tiene un mínimo contacto con el medio.  $A_2$  se encuentra rodeándolo mostrado con el color fucsia e impide el contacto masivo de  $A_1$  con el medio. Los surfactantes naturales (NS) se encuentran bordeando el coloide AsH e impiden la conexión entre sitios polares presentes tanto en  $A_1$  como en  $A_2$ .

Ellos indican que la tendencia de agregación de  $A_1$  es mayor que la de  $A_2$ , ya que las moléculas de  $A_1$  son de tipo continental: rígidas y planas, por lo que tienden a tener más interacciones unas con otras (interacciones tipo Van der Waals); mientras que las moléculas de  $A_2$  son de tipo archipiélago: plegables y con libre rotación, lo cual disminuye su tendencia de agregación. Esto es debido a su flexibilidad, ya que la fracción  $A_2$  puede doblarse sobre sí misma reduciendo así el número de átomos que interactúan con otras moléculas de asfalto (interacciones de Van der Waals).

débiles), evitando la agregación y aumentando su solubilidad. Este tipo de confórmeros puede atrapar otras moléculas más pequeñas al plegarse.

Los asfaltenos por su alta polaridad poseen ciertas características, que les confieren la capacidad de adsorber y ocluir otras especies orgánicas, tales como hidrocarburos saturados y aromáticos. Por tal motivo no son compuestos puros, ni son moléculas idénticas, son polidispersos en masa molecular, grupos funcionales y estructura, lo que los hace presentar una alta complejidad molecular y por tanto, solo se conocen sus estructuras químicas promedios. Estudios realizados demuestran que la relación H/C en los asfaltenos es de 1:1,1 de igual manera más del 40% del carbono presente es aromático (Sheu y Mullins, 1995).

### **2.2.3 Comportamiento geoquímico**

Los asfaltenos son producto del craqueo térmico del querógeno cuando es sometido a un aumento de presión y temperatura. El querógeno se forma durante el proceso diagenético, donde la actividad microbial es uno de los principales agentes de transformación de la materia orgánica en el cual las biomoléculas (biopolímeros) son destruidas generando nuevos constituyentes denominados geopolímeros, que son los precursores del querógeno. Al incrementarse la temperatura, la actividad biológica se restringe pero la energía térmica es suficiente para romper enlaces del querógeno cuando alcanza la etapa de catagénesis. Como consecuencia de este incremento de temperatura, el querógeno experimenta una serie de cambios que llevan a la formación de bitumen. La generación de petróleo es por lo tanto una consecuencia del intento de la estructura del querógeno en alcanzar un equilibrio termodinámico a medida que aumenta la temperatura y la presión (Killops y Killops, 1993).

La cantidad y calidad de petróleo generado por una roca fuente está relacionada al tipo de querógeno presente. A su vez el querógeno formado va a depender del tipo de materia orgánica depositada originalmente en el ambiente de sedimentación (Hunt, 1995). Es importante mencionar que el tipo de querógeno va a determinar cuál será el tipo de asfalteno que estará presente en el crudo.

Las características de los diferentes tipos de querógeno se presentan a continuación:

Querógeno tipo I: se caracteriza por tener una alta relación H/C (~1,5 o mayor), y una relación de O/C aproximadamente de 0,06 (figura 11). Está compuesto por una alta proporción de material lipídico, particularmente por cadenas alifáticas, el contenido de compuestos aromáticos y heteroatómicos es bajo. La alta proporción de material lipídico en este tipo de querógeno es el resultado de una alta acumulación y preservación de la materia orgánica proveniente de algas de origen bacterial (Behar y Vandenbroucke, 1987).

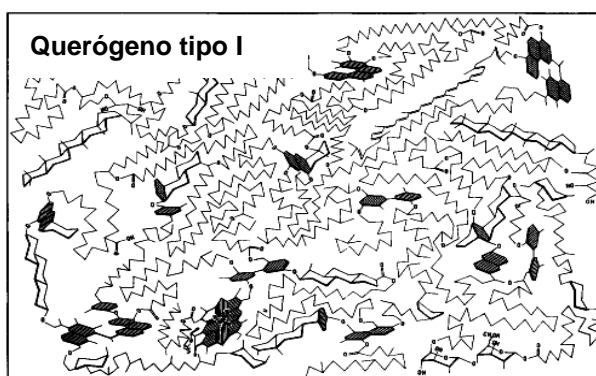


Figura 11. Querógeno tipo I (tomado de Behar y Vandenbroucke, 1987).

Querógeno tipo II: es el más común en los crudos, presenta altas relaciones de H/C (~1-1,5) y una relación de O/C aproximadamente de 0,013 (figura 12). Los compuestos aromáticos y enlaces heteroatómicos son más abundantes en comparación a los querógenos del tipo I. Se relacionan con la materia orgánica que fue depositada en sedimentos marinos, bajo condiciones reductoras (Behar y Vandenbroucke, 1987).

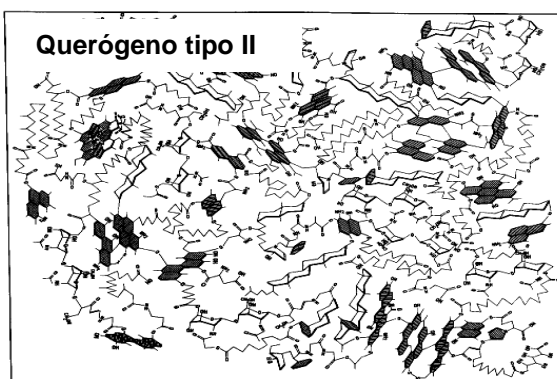


Figura 12. Querógeno tipo II (tomado de Behar y Vandenbroucke, 1987).

Querógeno tipo III: presenta bajas relaciones H/C ( $<1,0$ ), y una relación de O/C mayor que los querógenos anteriores ( $\sim 0,196$ ) (figura 13). También contiene una alta proporción de compuestos aromáticos y escasos grupos alifáticos. Estos tipos de querógeno son derivados de la materia orgánica terrestre (Behar y Vandenbroucke, 1987).

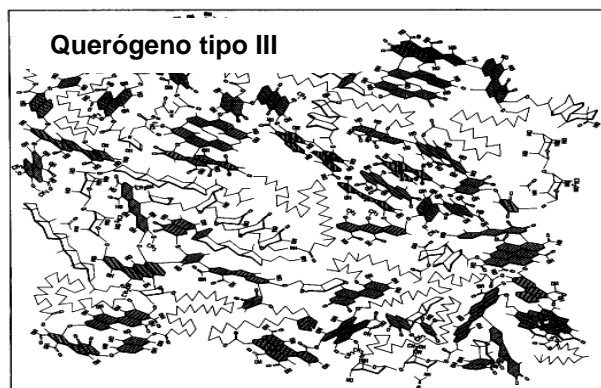


Figura 13. Querógeno tipo III (tomado de Behar y Vandenbroucke, 1987).

La catagénesis corresponde a la etapa donde el querógeno presente en la roca fuente genera bitumen, el cual al ser expulsado migra (migración primaria y secundaria) hasta un lugar donde exista las condiciones necesarias para la formación de un yacimiento, es decir, que haya una roca de alta porosidad y permeabilidad que permita la acumulación de fluidos denominada roca yacimiento, una roca de baja porosidad y permeabilidad, la cual impide el movimiento del fluido denominada roca sello y una estructura geológica que permita que el petróleo que migra se acumule y se preserve por un cierto intervalo de tiempo denominada trampa (figura 14). Las condiciones de temperatura y presión que están relacionadas con la migración primaria son las mismas a las cuales ocurre la generación del bitumen en la roca fuente, por lo que a medida que el bitumen es generado debe comenzar el movimiento de este y su expulsión de la roca fuente. Al comienzo de la ventana del petróleo, el querógeno produce un bitumen viscoso, rico en resinas y asfaltenos como los primeros productos del craqueo térmico (Hunt, 1995).

La migración primaria es la causa de cambios cuando se compara la composición del bitumen en la roca fuente y el crudo en el yacimiento. Estas variaciones de composición se han explicado como consecuencia de la diferencia de

polaridades de los diferentes constituyentes del bitumen. Se considera que las moléculas más pesadas y polares como las resinas y los asfaltenos (por geocromatografía) son fuertemente adsorbidas por la roca fuente ya que son más afines a la matriz inorgánica y por lo tanto, presentan una menor eficiencia de expulsión en comparación con las fracciones menos polares y de menor masa molecular como los hidrocarburos saturados y aromáticos. Los asfaltenos tienen un proceso de difusión más lento que los demás componentes al momento de llegar al yacimiento (Tissot y Welte, 1984).

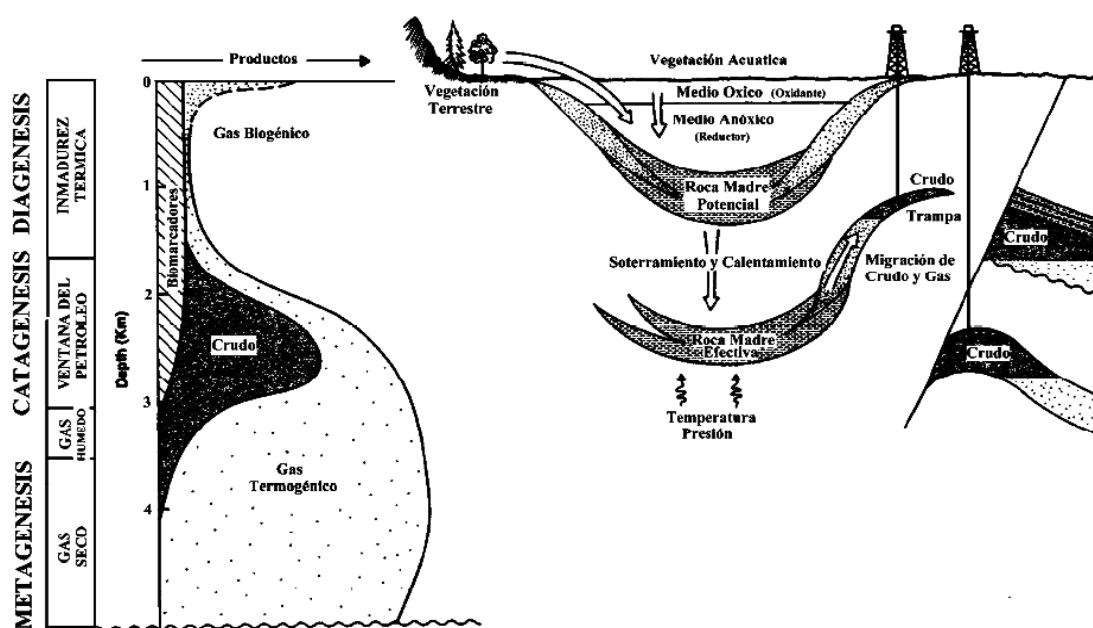


Figura 14. Transformaciones de la materia orgánica: acumulación, formación del querógeno y generación del bitumen en la roca fuente y su migración a la roca yacimiento (tomado de Peters *et al.*, 2005).

La migración secundaria corresponde al movimiento del crudo una vez que es expulsado de la roca fuente hasta entramparse en el yacimiento. En este proceso la roca yacimiento está más enriquecida en compuestos saturados que la roca fuente, ya que los compuestos polares fueron retenidos durante la migración. Los eventos tectónicos posteriores como fallas o pliegues pueden generar una migración terciaria donde puede seguir el movimiento del crudo. El crudo pesado se produce

típicamente de formaciones geológicamente jóvenes (Pleistoceno, Plioceno y Mioceno), donde los yacimientos tienden a ser someros y poseen sellos menos efectivos, exponiéndolos a condiciones como la introducción de aguas meteóricas que contiene oxígeno y microorganismos que biodegradan los compuestos saturados generando crudos pesados con altas proporciones de los compuestos polares como los asfaltenos (Curtis *et al.*, 2002). Otra manera de generar crudos pesados en mediante rocas fuente con un bajo grado de madurez térmica, donde ocurre una ruptura en el querógeno en una etapa temprana originando un elevado contenido de resinas y asfaltenos (Tissot y Welte 1984).

Cuando el crudo migra de la roca fuente a la roca yacimiento, se genera una diferenciación en su composición. La geoquímica de yacimientos implica el estudio de dichas variaciones composicionales en los fluidos de yacimiento (aguas, crudo y gases) a diferentes escalas espaciales y temporales, igualmente revela información sobre el desarrollo de la cuenca y los detalles de llenado del yacimiento como también posibles fugas, mezclas y alteraciones del petróleo (Larter *et al.*, 1997).

Una de las herramientas más valiosas en la geoquímica de yacimientos es el estudio de los asfaltenos, ya que al ser la fracción del crudo más resistente a las transformaciones químicas en el ambiente exógeno, proveen información aun en crudos muy alterados, donde el análisis de los demás constituyentes no es viable.

Los asfaltenos son indicadores valiosos para determinar el origen de la materia orgánica sedimentaria en una roca y de su evolución térmica, y permiten correlaciones con la roca fuente. Múltiples estudios, como los llevados a cabo por Bonnamy *et al.*, (1986) y Lehne y Dieckmann (2006) han demostrado que las unidades macromoleculares presentes en los asfaltenos son similares a las encontradas en el querógeno correspondiente, por lo que al someter estos últimos a reacciones de craqueo térmico se obtienen múltiples productos cuya distribución se ajusta a las observadas en crudos naturales.

La pirólisis de asfaltenos de crudos degradados genera distribuciones de hidrocarburos saturados similares a los del crudo original y comparando los productos de la pirólisis de los asfaltenos con los de extracto de roca, estos dan

indicios sobre los efectos y el grado de los procesos de migración. Para las correlaciones crudo-crudo, los resultados de pirólisis de asfaltenos pueden complementar e incluso sustituir en el caso de los crudos degradados, la información dada por las distribuciones de hidrocarburos. Para las correlaciones crudo-roca fuente, ofrece posibilidades más directas que las técnicas habituales (Behar *et al.*, 1984; Pelet *et al.*, 1986).

Estudios de isótopos estables han demostrado que el promedio de composiciones isotópicas de los extractos de la pirólisis de asfaltenos son casi iguales a las del crudo en el yacimiento, debido a que el crudo es una mezcla heterogénea de compuestos con diferentes composiciones isotópicas, que por lo general puede estar directamente relacionado con el precursor que es el querógeno, y ya que este se asemeja con los asfaltenos, se han encontrado correlaciones significativas entre las composiciones de isótopos de carbono de las fracciones del querógeno, del extracto y de los asfaltenos, así como entre las composiciones nitrogenadas de los asfaltenos y querógenos. Por lo que la estrecha correlación que hay en los contenidos isotópicos de los asfaltenos en el yacimiento y roca fuente hace los asfaltenos parámetros útiles para estudiar los mecanismos de migración (Macko y Quick, 1986).

Cabe destacar que dentro de los agregados de asfaltenos, existen los hidrocarburos adsorbidos en la periferia, es decir hidrocarburos de menor masa molecular dentro del núcleo en las estructuras de asfaltenos, que son ocluidos cuando se produce el craqueo del querógeno. Los hidrocarburos ocluidos están protegidos de los eventos de alteración secundaria en el yacimiento debido a la naturaleza coloidal de los asfaltenos, otorgando información representativa del crudo en el yacimiento. Analizar estos compuestos es de gran utilidad para los estudios en la geoquímica de yacimientos, ya que la información obtenida de los hidrocarburos saturados ocluidos pueden dar indicios para establecer las condiciones paleoambientales de la roca fuente (Liao *et al.*, 2005).

**La geoquímica de yacimientos** tiene que ver con el estudio de la variación química espacial y temporal del petróleo y las fases acuosas en los yacimientos de

petróleo y gas. El objetivo es entender estas variaciones en términos de acumulaciones de los fluidos en una roca yacimiento y la evolución del sistema, junto con los efectos de procesos tales como mezclas de crudo, segregación gravitatoria, biodegradación, cambios de fases y posibles fugas. También es importante utilizar esta información para distinguir las regiones donde no hay continuidad en los yacimientos dado al impacto que existe en la producción de crudo y gas. Cabe destacar que la geoquímica de yacimientos estudia los procesos que ocurrieron durante miles o millones de años (Larter y Aplin, 1995).

Una de las observaciones clave que sustenta la geoquímica de yacimientos es que los fluidos (agua, gas, petróleo) son a menudo de composición heterogénea, tanto verticales como laterales. Por lo tanto un objetivo central de la geoquímica de yacimientos es entender el origen de estas heterogeneidades para mejorar la exploración y, más particularmente, las estrategias de producción y de desarrollo. La segunda aplicación de la geoquímica de yacimientos es utilizar conocimientos de la química del petróleo para comprender la interacción del mismo con la roca y el agua de formación y por lo tanto la mojabilidad de petróleo, la viscosidad, la formación y las características del yacimiento (Larter y Aplin, 1995).

Aunque la geoquímica de yacimientos puede mantenerse como una subdisciplina dentro de la geoquímica del petróleo, es útil pensar en ella como un enlace entre la geología y la ingeniería de yacimientos. De hecho, los resultados generados entre ambas áreas de conocimiento deben integrarse con estudios geoquímicos para así obtener análisis más detallados y por lo tanto, un mayor entendimiento de los recursos que han de ser explotados (Larter y Aplin, 1995).

De acuerdo con Larter y Aplin (1995). La geoquímica de yacimientos tiene las siguientes aplicaciones:

**Exploración:**

- Determinación del tipo y madurez de la roca fuente
- Definición de los puntos de llenados / rutas de migración

- Evaluación de la cuenca petrolífera / alteración del crudo
- Evaluación de la eficiencia del sello

### **Evaluación**

- Determinación de los contactos de fluidos
- Determinación de la continuidad de yacimientos
- Evaluación de la calidad de la columna de petróleo
- Ubicación de tar marts
- Identificación de posibles problemas de producción asociado con el proceso de desasfaltación

### **Producción**

- Ubicación de la barrera y la entrada al modelo de producción
- Evaluación del plan de producción
- Evaluación de fugas en la tubería de producción
- Evaluación de la filtración del agua de inyección
- Mecanismo de acidificación del yacimiento

Otro factor importante en el desarrollo de la geoquímica de yacimientos ha sido el perfeccionamiento de nuevos procedimientos que permitan el análisis, detallado de los fluidos de yacimiento, así como de núcleos para obtener información sobre la composición molecular e isotópica, con pequeñas cantidades de muestras (unos pocos gramos). Muchos de estos avances proceden de la modificación de la cromatografía líquida (CL), cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG- EM) para el estudio del petróleo (Larter y Aplin, 1995).

Los estudios geoquímicos en los yacimientos constituyen una herramienta útil para obtener una descripción detallada de los yacimientos junto con los datos geológicos y ingeniería. Además, uno de los beneficios de la geoquímica de yacimientos es que la interpretación puede comenzar directamente después de la perforación con la evaluación de núcleos y/o fluidos, ya que cada tipo de muestra contiene una información diferente (Larter y Aplin, 1995).

## **2.3 Procesos de alteración del petróleo**

El petróleo acumulado por procesos de migración y entrapamiento en un yacimiento, es susceptible a alteraciones químicas y físicas que ocasionan cambios en sus características originales. Los principales procesos que pueden alterar la composición del crudo son la biodegradación, lavado por aguas, desasfaltación, alteración térmica, entre otros. Estos procesos modifican la calidad y el valor económico del petróleo (Tissot y Welte, 1984). Estos procesos se pueden subdividir en dos grupos: los que mejoran la calidad del crudo, al aumentar la cantidad de hidrocarburos livianos y parafinas (alteración térmica, desasfaltación) y los que reducen la calidad del mismo ya que degradan los compuestos parafínicos y disminuyen la proporción de los hidrocarburos más livianos (lavado por aguas y biodegradación) (Hunt, 1995). A continuación se detalla el lavado por aguas y la biodegradación siendo este último el proceso que predomina en la zona de estudio.

### **2.3.1 Lavado por aguas**

Este proceso se refiere a la remoción de los constituyentes del crudo que son solubles en agua y al igual que la biodegradación, es un proceso común en yacimientos someros donde pueden introducirse aguas meteóricas a través de fracturas, fallas o percolación en estratos permeables. Las aguas meteóricas son aquellas que provienen de la precipitación en la superficie, es decir, han estado en contacto con la atmósfera. Según Tissot y Welte, (1984) los datos de solubilidad de hidrocarburos en agua dan un indicio de su susceptibilidad a este proceso:

- ❖ Dentro de una serie homóloga de compuestos, las solubilidades decrecen marcadamente con el aumento en el número de átomos de carbono.
- ❖ Para un número fijo de átomos de carbono en la molécula, la solubilidad aumenta con la formación de anillos.
- ❖ En el caso de parafinas, la presencia de ramificaciones ocasiona un aumento la solubilidad (este hecho no se cumple para naftenos y aromáticos).

- ❖ La solubilidad de los hidrocarburos en el crudo aumenta con la presencia de insaturaciones

Según Palmer (1984) los principales efectos causados por el proceso de lavado por agua sobre los crudos son:

- ❖ Disminución relativa en la concentración de hidrocarburos en el intervalo de la gasolina ( $C_5$ - $C_{12}$ ) y de naftenos frente a parafinas; también disminuye el contenido de los hidrocarburos aromáticos.
- ❖ Reducción o desaparición de dibenzotiofeno y metil-dibenzotiofenos, así como pérdida de hidrocarburos aromáticos hasta  $C_{17}$ .
- ❖ Enriquecimiento relativo de las fracciones de resinas y asfaltenos como resultado de la solubilización de las fracciones livianas.
- ❖ Disminución de la gravedad API del crudo por eliminación de los componentes más livianos.

Por lo general el lavado por aguas está asociado al proceso de biodegradación en los yacimientos poco profundos, ocurriendo ambos procesos de manera simultánea (Tissot y Welte, 1984).

### **2.3.2 Biodegradación**

Este proceso de alteración del crudo consiste en la acción de microorganismos principalmente bacterias (también levaduras, mohos y hongos filamentosos), los cuales utilizan algunos tipos de compuestos como fuente de energía bajo condiciones aeróbicas, dando como resultado una remoción selectiva de ciertos tipos de compuestos orgánicos en su mayoría hidrocarburos saturados; por lo que se modifica la calidad del crudo con la disminución de la gravedad API (figura 15). Esto genera que los crudos que son biodegradados tengan características de crudos pesados y extrapesados (Connan, 1984). Al igual que el lavado por aguas, la biodegradación es un proceso común en yacimientos someros donde pueden percolar aguas meteóricas a través de fracturas, fallas o estratos permeables. Las aguas meteóricas transportan oxígeno disuelto y microorganismos

hacia el yacimiento estableciendo la biodegradación como un proceso de oxidación de hidrocarburos que genera CO<sub>2</sub> y especies parcialmente oxidadas, tales como ácidos orgánicos (Peters *et al.*, 2005).

Según Bailey *et al.*, (1973) los principales cambios en la composición total del crudo dependiendo de la magnitud del grado de biodegradación, son:

- ❖ Disminución de la gravedad API del crudo
- ❖ Aumento de la viscosidad
- ❖ Aumento en la concentración de asfaltenos (respecto a saturados y aromáticos)
- ❖ Aumento en las concentraciones de los elementos N, S y O y metales traza. El aumento de nitrógeno se debe además a la adición de material celular de los microorganismos que biodegradan al crudo.

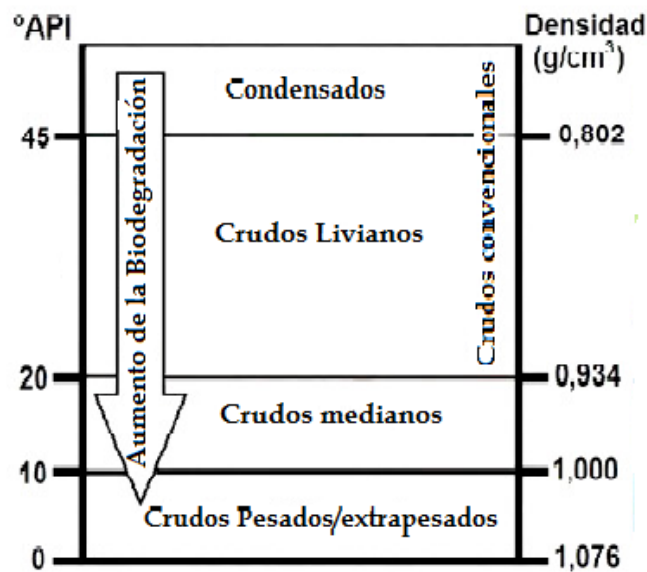


Figura 15. Diagrama de la variación de la gravedad API con la biodegradación (tomado de Rouven, 2008).

Dichos cambios se deben a la degradación preferencial de hidrocarburos livianos, por lo que hay un aumento relativo del contenido de resinas y asfaltenos en el crudo y compuestos heteroatómicos debido a que son menos propensos al ataque biológico (Peters *et al.*, 2005). Las condiciones que se requieren para sostener la vida microbial en el yacimiento, indicados por Peters *et al.*; (2005) son:

- ❖ Presencia de nutrientes inorgánicos como nitrógeno y fósforo, los cuales son requeridos para la síntesis de moléculas bioquímicas (proteínas, fosfolípidos y ácidos nucleicos). De igual manera, metales en concentración traza como molibdeno, cobalto y cobre, que son componentes primordiales en enzimas importantes.
- ❖ Presencia de microorganismos capaces de degradar hidrocarburos.
- ❖ Roca yacimiento con suficiente porosidad y permeabilidad para permitir la difusión de los nutrientes y la movilidad bacterial.
- ❖ Temperatura del yacimiento menor a 80°C de manera de permitir el sustento de vida bacteriana.
- ❖ Salinidad de las aguas de formación por debajo de 150 ppm.
- ❖ Yacimiento con carencia de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) para que puedan existir bacterias aeróbicas, o contener menos de 5% para que las bacterias sulfato reductoras se encuentren activas.

Cabe destacar que a profundidades mayores, la temperatura incrementa con lo cual disminuyen los efectos por biodegradación (Tissot y Welte, 1984). La biodegradación no sólo se limita a las bacterias aeróbicas, de igual manera es posible mediante bacterias anaeróbicas como las sulfato-reductoras, aunque el proceso puede ser más lento que las bacterias aeróbicas. En condiciones anaeróbicas o reductoras, el oxígeno es obtenido a partir de la reducción del ión sulfato. El sulfuro generado podría reaccionar con el crudo, produciendo crudo biodegradados con altas concentraciones de azufre. Es importante mencionar que también depende de las condiciones del yacimiento, la litología de la roca yacimiento y de la presencia de especies disueltas (Tissot y Welte, 1984). En yacimientos siliciclásticos, el sulfuro puede reaccionar con iones como Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> para formar sulfuros, mientras que en yacimientos carbonáticos se debería esperar que estuvieran asociados con la materia orgánica.

La biodegradación aeróbica o anaeróbica resulta en la remoción total o parcial de *n*-alcanos, como se puede apreciar en la figura 16, donde se observa una evolución

de la biodegradación acompañada con el levantamiento de la línea base y la disminución de la intensidad relativa de las señales correspondientes a *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos. Esta curva es también llamada mezcla compleja no resuelta (UCM, por sus siglas en inglés). La UCM puede explicar la mayoría de los compuestos biodegradados ya que representa compuestos que no pueden ser separados e identificados a partir de un análisis por cromatografía de gases (Peters *et al.*, 2005). Seguidamente de los alcanos, se remueven los alcanos ramificados (con estructura sencilla), cicloalcanos (con bajo número de anillos) y algunos aromáticos (Tissot y Welte, 1984).

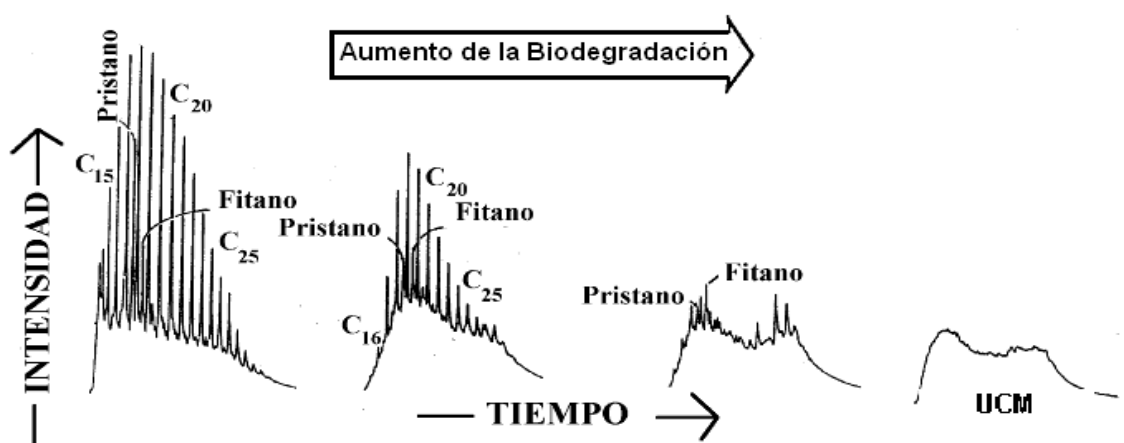


Figura 16. Registro cromatográfico de la fracción saturada  $C_{15+}$  con el aumento del grado de biodegradación (modificado de Sassen, 1980)

### 2.3.2.1 Escalas de biodegradación

El uso de ciertos biomarcadores en estudios de biodegradación se basa en la preservación y la resistencia de estos compuestos al ataque bacteriano. Los biomarcadores son definidos como compuestos orgánicos complejos, cuyo esqueleto básico sugiere un origen relacionado a un producto natural, constituidos por carbono, hidrógeno y otros elementos. Ellos pueden estar presentes en sedimentos, rocas y crudo, y exhiben pocos o ningún cambio en su estructura cuando son comparados con su precursor biológico presente en los organismos vivos. Los biomarcadores son

útiles debido a que su estructura compleja revela información acerca de su origen (Peters *et al.*, 2005).

Hay tres características que distinguen a los biomarcadores de muchos otros compuestos orgánicos (Peters *et al.*, 2005):

- ❖ Los biomarcadores tienen estructuras compuestas con subunidades repetitivas, lo que indica que sus precursores eran componentes de los organismos vivos.
- ❖ Cada biomarcador es común en ciertos organismos. Esos organismos pueden ser abundantes y comunes.
- ❖ La principal característica es que un biomarcador es químicamente estable durante la sedimentación y el soterramiento temprano lo que permite identificar características estructurales.

Peters y Moldowan (1993), desarrollaron una escala (figura 17) que permite clasificar el nivel de biodegradación de un crudo basada en la resistencia de los compuestos ante la alteración microbial. Ellos establecieron rangos de niveles de biodegradación que van desde 1 (menos alterado) a 10 (mas alterado). Está basada en biomarcadores saturados (*n*-alcanos, pristano, fitano, terpanos, esteranos) y compuestos aromáticos selectivos (principalmente esteroides). Esta escala ha sido muy usada especialmente para crudos livianos convencionales y condensados. En la figura 17 se observa el grado de alteración de los biomarcadores de acuerdo a los 10 niveles de biodegradación:

Nivel 1: hay un bajo consumo de parafinas; Nivel 2: hay un consumo general de parafinas; Nivel 3: puede contener trazas de parafinas; Nivel 4: ya no hay parafinas y empieza la alteración de isoprenoides acíclicos; Nivel 5: los isoprenoides acíclicos no están presentes ; Nivel 6: los esteranos están parcialmente degradados (hopanos degradados); Nivel 7: los esteranos están ya degradados; Nivel 8: los hopanos se encuentran parcialmente degradados; Nivel 9: los hopanos ya no están presentes y los diasteranos están siendo alterados; Nivel 10: los esteroides aromáticos C<sub>26</sub>-C<sub>29</sub> empiezan a ser alterados.



		Nivel de Biodegradación				
		Muy ligero	ligero	moderado	Alto	Severo
C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> gases	Metano					→
	Etano					→
	propano	→	→	→	→	→
	iso-butano					→
	n-butano		→	→	→	→
	pentanos		→	→	→	→
C <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> HCs	n- alcanos					→
	iso- alcanos					→
	isoprenoides					→
	BTEX aromaticos					→
	alquicicloalcanos					→
	C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> HCs	n- alcanos, iso- alcanos				
isoprenoides						→
naftelenos (C <sub>10+</sub> )						→
fenantrenos, DBTs						→
crisenos						→
esteranos regulares						→
C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> Biomarcadores	C <sub>30</sub> -C <sub>35</sub> hopanos					→
	C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> hopanos					→
	esteranos triarómicos					→
	esteranos monoarómicos					→
	gammacerano					→
	oleanano					→
	C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub> esteranos					→
	terpanos tricíclicos					→
	diasteranos					→
	diahopanos					→
	25- norhopano**					→
	seco-hopanos*					→

\*/\*\* Se cree que estos compuestos son producidos durante la biodegradación. BTEX se refiere a benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. La parte de las flechas que son perpuentadas significa alteración inicial de los compuestos. La parte de las flechas que es lineal y gris significa una alteración intermedia; por último las flechas negras significan remoción completa

Figura 18. Escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002 (modificado de Wenger *et al.*, 2002).

Larter *et al.*, (2012) indicaron que las escalas mencionadas anteriormente están basadas esencialmente en la presencia o ausencia de clases de compuestos claves considerando su alteración pero que presentan problemas en describir adecuadamente la amplia biodegradación en crudos muy pesados. Ellos proponen una escala de biodegradación diferente denominada "MANCO" (*modular analysis and numerical classification of oils*) basada en la integración de compuestos mono-di y triarómicos que no están incluidos en las escalas de biodegradación anteriores, como los alquilo aromáticos, alquilo tiofénicos, alquiltoluenos, naftalenos, metilnaftalenos, fenantrenos, metilfenantrenos, y metilbenzotiofenos que muestran

grados variables de alteración en muestras degradadas a niveles uniformes en escalas estándar, es decir que es aplicable para crudos pesados y muy biodegradados, que muestran variación en la sistemática degradación relacionada con los mecanismos de mezcla de crudo (figura 19, ejemplo de los fenantrenos).

La escala de MANCO conlleva una parte semicuantitativa que es asignarle desde 0 hasta 4 los niveles de biodegradación para cada clase de compuesto, distinguiéndose 5 niveles de biodegradación: MS=0 no degradado o prístino, MS= 1 muy ligeramente degradada, M= 2 que se encuentra en el medio de los extremos (moderado), MS=3 no está completamente degradado (intenso), MS=4 completamente degradado o empobrecido. Luego de esto la parte cuantitativa es buscar por medio de las ecuaciones 1 y 2 el número de MANCO 1 y número de MANCO 2 el cual este último será el valor de degradación para el crudo estudiado.

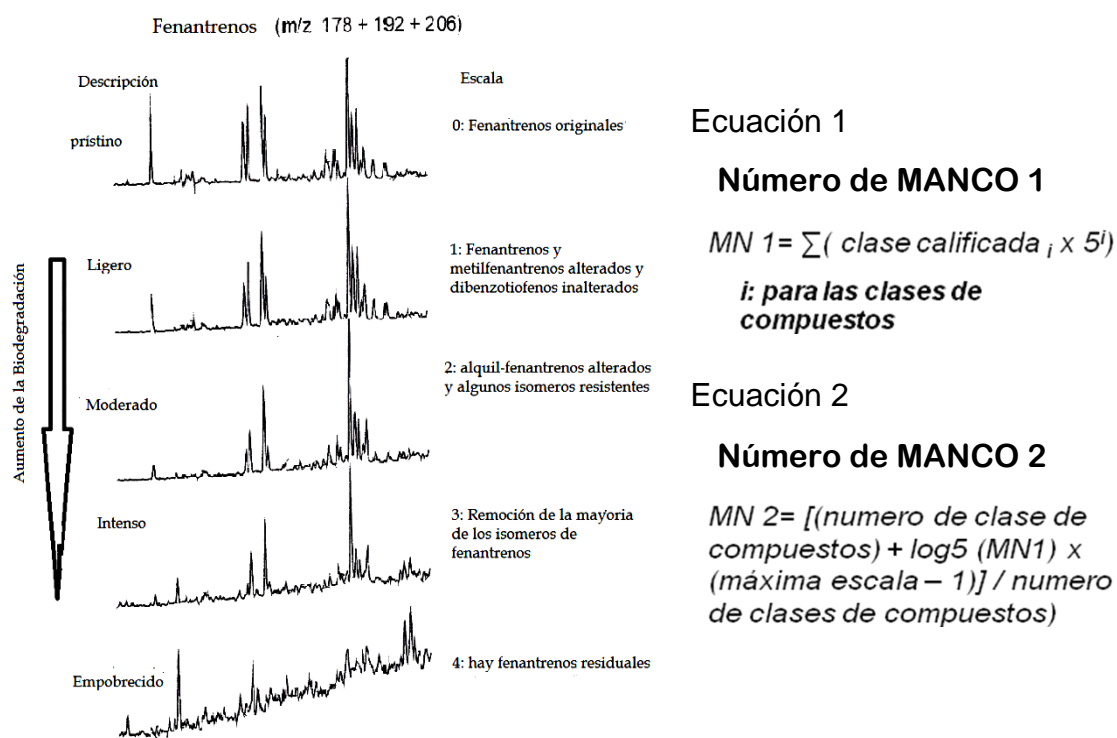


Figura 19. Fragmentogramas  $C_{0-2}$  fenantrenos ( $C_{0-2}P$ ) para la escala de biodegradación de MANCO (modificado de Larter *et al.*, 2012).

## 2.4 Análisis térmicos

Los análisis térmicos constituyen el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas.

La tabla 1 muestra las principales técnicas utilizadas con mayor frecuencia (Brown, 2004).

Tabla 1. Algunas técnicas de análisis térmicos y sus características

<b>Propiedad</b>	<b>Técnica</b>	<b>Abreviatura</b>
Masa	Análisis Termogravimétrico	<b>TG</b>
Temperatura	Análisis térmico diferencial	<b>DTA</b>
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido	<b>DSC</b>
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico	<b>TMA</b>
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	<b>TM</b>
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	<b>TS</b>
Evolución de gas radioactivo	Análisis térmico de emanación	<b>ETA</b>
Evolución de partículas	Análisis de termopartículas	<b>TPA</b>

### 2.4.1 Método termogravimétrico (TG)

En estos análisis se registra continuamente los cambios en la masa de una muestra en función del tiempo con el incremento de la temperatura bajo una atmósfera controlada.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, pero no permite estudiar procesos como fusión, transición de fase, entre otros (Skoog *et al*; 2001).

Los instrumentos para estos análisis constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (ó algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador de datos para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Este instrumento versátil es usado para caracterizar la estabilidad térmica y oxidativa de materiales orgánicos e inorgánicos, la magnitud y cinética de reacciones de descomposición sólido-gas, y el contenido de humedad. Adicionalmente ofrece la posibilidad de ser acoplado a otras técnicas como por ejemplo a un cuádrupolo de masas, donde se conecta con la salida del gas de arrastre de la balanza, con el fin de identificar los productos volátiles generados durante la descomposición de la muestra (Brown, 2004).

En los análisis de TGA la muestra es colocada en un crisol que luego es introducido en la balanza donde se encuentra el horno; luego la muestra es sometida a un programa de temperatura determinado. Durante este procedimiento los resultados son curvas de análisis térmico cuyas características son cambios de pendiente (Brown, 2004).

Los componentes fundamentales en los instrumentos termogravimétricos son la balanza y el horno:

**Balanza:** son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina que está situada entre los polos de un imán permanente. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y la transforma en

información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos (Skoog *et al.*, 2001).

**Horno:** Las características más importantes que debe cumplir el horno son las siguientes (Brown, 2004):

- ❖ Tener una zona de temperatura uniforme, la cual debe ser mayor que la muestra y el soporte en el que se coloca.
- ❖ El calor del horno no debe afectar el mecanismo de la balanza.
- ❖ Ser capaz de dar una respuesta rápida y de calentar/enfriar con un amplio rango de velocidades.
- ❖ Para la realización de una serie de experimentos es muy útil que sea posible un enfriamiento rápido (por ejemplo si se calienta hasta 1200°C para volver a realizar medidas a partir de la temperatura ambiente es necesario un enfriamiento rápido).
- ❖ Paredes del horno inertes tanto al gas utilizado como a los productos desprendidos en todas las temperaturas usadas. Para ello se suele utilizar un revestimiento de alúmina o de mullita, o de sílice para temperaturas más bajas.

El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde temperatura ambiente hasta 1500°C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200°C/min. Para evitar la transferencia de calor hacia la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar estos gases de purga a lo largo del análisis (Skoog *et al.*, 2001).

En los análisis termogravimétricos existen una amplia variedad de tamaños, formas y materiales para los crisoles. Es importante que no exista reacción química entre el crisol y la muestra. Los materiales más frecuentes de los que están hechos los crisoles son Pt, Al o alúmina. El rango de temperatura que puede utilizarse y la conductividad térmica son diferentes para cada material. La temperatura máxima del

análisis debe estar siempre por debajo de la temperatura de seguridad del material (por ejemplo, el Al tiene como máxima temperatura recomendada 560°C mientras que el Pt tiene 1630°C) (Brown, 2004).

#### **2.4.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)**

La calorimetría diferencial es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es sometida a temperatura constante durante un tiempo definido, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperatura. Esta técnica dispone de dos cápsulas, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía (cápsula de referencia). Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperaturas ente la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corrigen de tal manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas, es decir, cuando se produce un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la temperatura igual entre ambas cápsulas. Por lo tanto, todas las reacciones donde se produce un cambio de energía pueden medirse por DSC (Suriñach *et al.*, 1992).

#### **2.4.3 Análisis simultáneos**

Una técnica de análisis térmico simultáneo implica mediciones de dos o más parámetros indicados en la tabla 1, con la misma porción de muestra durante un solo programa de temperatura. Cada uno de estos puede ser monitoreado continuamente, o pueden ser muestreados en una secuencia repetitiva para generar los registros de datos. En la figura 20 se observan los análisis simultáneos del TG con DSC donde no hay contacto mecánico de los platillos del TG con los tubos detectores del DSC, por lo que no afecta el resultado cuantitativo de los mismos (Brown, 2004).

El TGA-DSC son técnicas de uso frecuente debido a su naturaleza complementaria. La técnica de TGA permite estudiar procesos que llevan asociada una variación en la masa de la muestra mientras que la de DSC puede detectar

cualquier proceso que se produce con un cambio de energía. Por otra parte la TG proporciona resultados que son intrínsecamente cuantitativos mientras que el DSC requiere una calibración cuidadosa para poder obtener datos cuantitativos. En la Tabla 2 está un resumen de las aplicaciones de estas dos técnicas térmicas (Brown, 2004).

Tabla 2. Aplicaciones comunes del TGA y DSC

TGA	DSC
Control de calidad (efecto de aditivos)	Calor específico y propiedades donde varía el calor específico
Estabilidad térmica en atmósfera inerte	Transiciones de fase
Oxidación en aire o atmósfera rica en O <sub>2</sub>	Polimorfismos
Degradación térmica de polímeros	Determinación de puntos de fusión
Cinéticas sobre degradación y análisis de los productos	Determinación de parte amorfa y cristalina
Identificación de materiales	Cinéticas de reacción
	Tiempo e inducción a la oxidación
	Descomposición

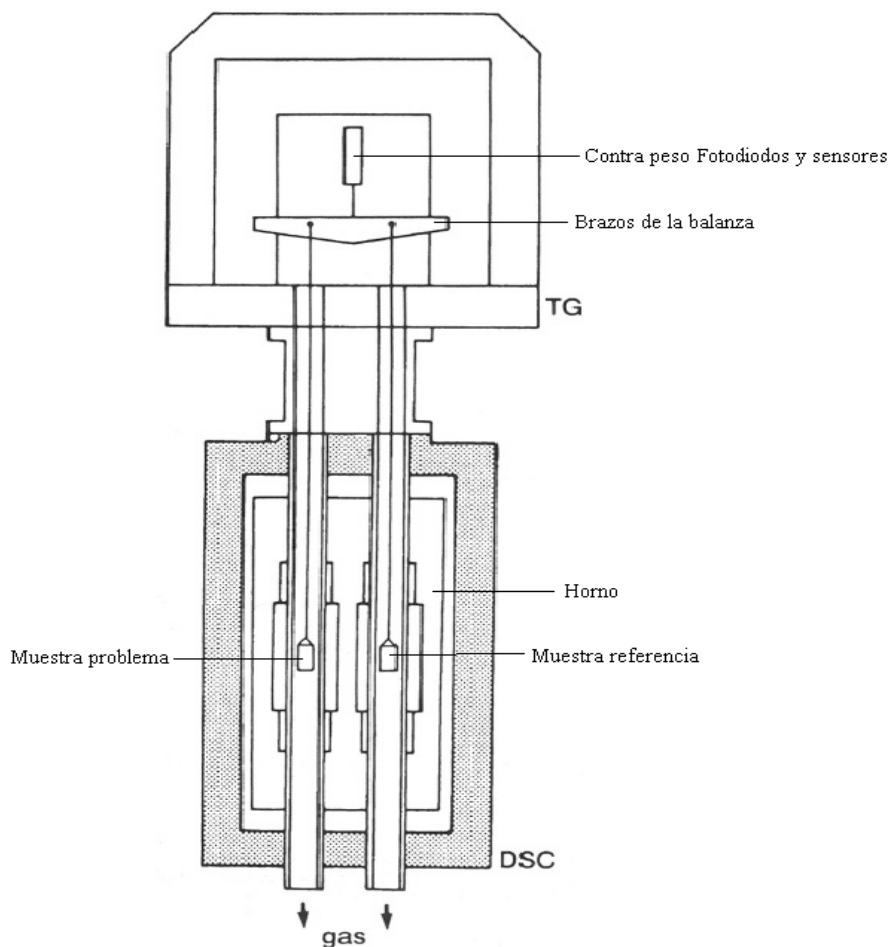


Figura 20. Equipo de análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a un DSC (Tomado de Brown, 2004)

## 2.5 Espectrometría de masas cuadrupolar (QMS)

Un espectrómetro de masas es un instrumento que separa los iones que se desplazan rápidamente según su relación masa/carga ( $m/z$ ). La mayoría de los iones que se estudian presentan una sola carga, de modo que la relación es sencillamente la masa del ión.

Esta técnica es capaz de suministrar información sobre:

1. Composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos e inorgánicos en muestras complejas
2. Estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas

3. Relaciones isotópicas de los átomos en las muestras
4. Estructura y composición de superficies sólidas

En la figura 21 se observa un diagrama que muestra los principales componentes de un espectrómetro de masas. El objetivo del sistema de entrada es introducir una cantidad muy pequeña de muestra ( $\mu\text{g}$ ) en la fuente de iones, donde los componentes de la muestra se convierten en iones gaseosos mediante el bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas. La señal de salida de la fuente de iones es un flujo de iones positivos (generalmente) o iones negativos gaseosos que son acelerados hacia el analizador de masas, hasta llegar al detector de iones y mediante un computador es procesada la señal obteniéndose como producto final un espectro de masas de la respectiva muestra (Skoog *et al.*, 2001).

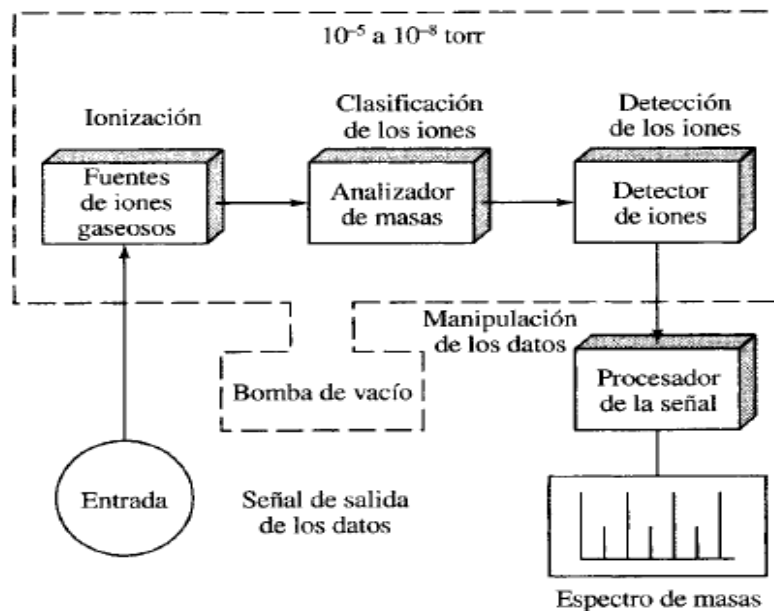


Figura 21. Esquema de un espectrómetro de masas (Tomado de Skoog *et al.*, 2001).

En la figura 22 se observa el analizador de masas cuadrupolar que es el tipo más común de espectrómetro de masas. Este instrumento es más compacto, más económico y más robusto que cualquier otro tipo de espectrómetro de masas. También presenta la ventaja de su elevada velocidad de barrido, de manera que se puede obtener un espectro de masas completo en menos de 100ms. Un instrumento

cuadrupolar consta de un conjunto de cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos. Las barras opuestas se conectan eléctricamente, un par está unido al polo positivo de una fuente variable de corriente continua y el otro par se une al terminal negativo. Cada par de barras generan potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia que están desfasados a  $180^\circ$  (Skoog *et al.*, 2001).

Es importante mencionar que este es un instrumento de parte magnética que dispersa todos los iones en función de su relación masa/carga ( $m/z$ ), es decir, que un cuadrupolo es parecido a un filtro de banda estrecha, ya que a determinadas condiciones de operación transmite sólo iones de un pequeño intervalo de relación masa/carga, los cuales serán los que alcancen el detector. Los demás iones son neutralizados y eliminados como moléculas sin carga (Skoog *et al.*, 2001).

Para obtener un espectro de masas con este dispositivo, los iones se aceleran en el espacio entre las barras mediante un potencial de 5 a 10V. Entre tanto las tensiones de corriente continua y de corriente alterna se incrementan simultáneamente, mientras se mantiene constante su relación. Posteriormente todos los iones exceptuando aquellos que posean un determinado valor de  $m/z$  inciden en las barras convirtiéndose en moléculas neutras; por lo que solo los iones cuyo valor esté en el intervalo limitado alcanzarán el detector. Generalmente los cuadrupolos separan fácilmente los iones que difieren en su masa en una unidad y son denominados filtros de masas ya que su función es una selección selectiva de iones (Skoog *et al.*, 2001).

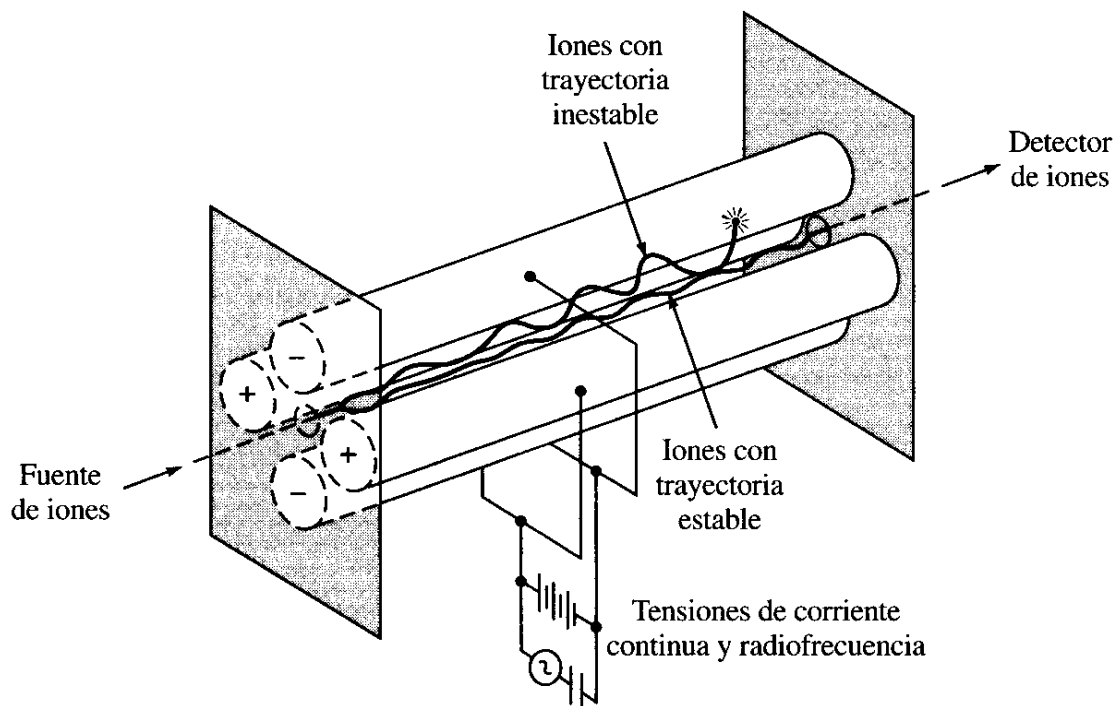


Figura 22. Analizador de masas cuadrupolar (tomado de Skoog *et al.*, 2001)

## 2.6 Antecedentes

En esta sección se resume una serie de investigaciones realizadas sobre análisis térmicos en crudos y bitúmenes luego de separar sus fracciones (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), para así entender el comportamiento estructural de la fracción (asfáltica), lo cual es cónsono con el objetivo principal de este proyecto.

Calderón y Cotte (1983) estudiaron el comportamiento termogravimétrico de los asfaltenos de los crudos de Boscán-Venezuela, en un intervalo de temperaturas entre 25-1200°C a velocidad de calentamiento de 5°C/min, lo que les permitió reconocer 3 etapas para caracterizar a los materiales estudiados: a) no descomposición 25-300°C b) descomposición lenta 300-400°C y c) transformación rápida en coque 400-550°C, en esta última etapa el rendimiento de productos líquido y gaseosos fue alrededor de 56% en masa. Concluyeron que los asfaltenos del crudo Boscán se mantienen estables hasta aproximadamente 200°C cuando se someten a un calentamiento continuo, luego comienzan a perder masa lentamente, pero en forma cada vez más rápida hasta los 400°C. A esta temperatura se ha perdido normalmente menos del 5% en masa del total original. Finalmente se descomponen

rápidamente entre los 400°C y 550°C generando alrededor de 45% de coque, 37% de productos líquidos y 18% de gases. La termogravimetría de los asfaltenos del crudo Boscán parece corresponder al comportamiento térmico de los asfaltenos en general y es correlacionable con los demás materiales de alto grado de carbonización.

Khulbe *et al.*, (1983) estudiaron por TGA la pirólisis del bitumen y de la fracción de asfaltenos provenientes de crudos pesados del *Cold Lake*-Canadá. Los análisis fueron realizados bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno empleando un rango de temperaturas de 20-845°C con la finalidad de obtener resultados sobre la estructura, masa molecular y descomposición térmica de los asfaltenos. Observaron que las masas moleculares de los asfaltenos dependen del solvente empleado para su determinación. Reportaron que la máxima descomposición de la fracción de asfaltenos es a 465°C. Asimismo, determinaron que la descomposición de los asfaltenos produce una fracción de volátiles condensables que puede ser removida por destilación, el análisis de estos volátiles permitieron detectar hidrocarburos que contienen hasta 34 átomos de carbono. La descomposición térmica de asfaltenos a temperaturas <350°C, elimina grupos situados en la periferia de la estructura del asfalteno, pero la degradación más severa ocurre hasta alcanzar temperaturas elevadas (>350°C). El residuo obtenido después de la descomposición de los asfaltenos fue coque.

Firoozifar *et al.*, (2011) estudiaron el comportamiento del bitumen y de sus fracciones principales (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y asfaltenos) en función de sus propiedades térmicas. Realizaron el análisis termogravimétrico (TGA) bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno a 50 cm<sup>3</sup>/min. La descomposición térmica fue estudiada empleando 10 mg de muestra de en un soporte de aluminio, calentándose de 25 a 600 °C a velocidades de calentamiento de 10 °C/min. El comportamiento térmico del bitumen mostró que a mayor contenido de asfaltenos, disminuye la susceptibilidad a la temperatura y mejora la resistencia de las muestras a la descomposición térmica.

Machín *et al.*, (2012) desarrollaron una propuesta metodológica que implica el uso de herramientas de la química computacional para identificar los posibles grupos funcionales responsables de la emisión de gases generados durante experiencias de análisis termogravimétrico acoplado a un cuádruplo de masas (TGA-QMS) en muestras de un asfalteno de un crudo pesado venezolano. Utilizaron para el estudio de la química computacional, el programa DMOL3 el cual permitió establecer la energía de disociación o ruptura del enlace de las reacciones. En lo que respecta al TGA-QMS colocaron 10 mg de muestra de asfalteno, estabilizando el sistema bajo una corriente de 100 ml/min de argón durante 30 minutos. El experimento se llevó a cabo con una rampa de 10°C/min, donde la muestra se calentó hasta los 1000°C siendo la temperatura inicial aproximadamente 25°C (temperatura ambiente). La metodología se aplicó para la identificación de los grupos funcionales responsables de la generación del SO<sub>2</sub>. La aproximación empleada sugiere la presencia de grupos sulfonas en la estructura del asfalteno estudiado.

Kok y Gul (2013) analizaron dos crudos y sus fracciones (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) por medio de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Emplearon tres velocidades diferentes de calentamientos (5, 10 y 15°C/min) bajo una atmósfera de aire. Observaron dos regiones diferentes de reacción de acuerdo a las curvas de termogravimetría. A partir de las curvas de TGA, evidenciaron que la fracción de las resinas, perdieron una cantidad considerable de su masa inicial en la segunda región de reacción correspondiente a altas temperaturas. Por su parte, la fracción más liviana perteneciente a los hidrocarburos saturados perdieron una cantidad de su masa inicial en la primera región de reacción correspondiente a bajas temperaturas obteniendo los siguientes valores: para el crudo 1 en la primera región la pérdida de masa de los saturados 31,61% para los aromáticos 24,95% y para las resinas fue de 21,97%, para el crudo 2 fue de 27,81%, 37,44% y 17,06%, respectivamente. Para la segunda región la pérdida de masa para el crudo 1 fue: saturados 3,20%, aromáticos 9,72% y resinas 36,99%; para el crudo 2 fue: saturados 2,41% aromáticos 14,02% y resinas 28,06%. La contribución de los asfaltenos es insignificante en la destilación y en la primera región pierden grandes cantidades de su masa.

Gundogar y Kok (2014) estudiaron el comportamiento de la combustión de 6 crudos por TGA-DSC bajo condiciones de atmósfera de aire. Observaron dos intervalos principales de reacciones en los termogramas con regiones de oxidación a baja temperatura y alta temperatura. Los resultados de las curvas mostraron que la pérdida de masa bajo condiciones de combustión es acompañada por picos exotérmicos debido a la degradación oxidativa de los componentes del crudo. En crudos pesados con grandes contenidos de asfaltenos fue liberada mayor cantidad de calor durante la reacción de oxidación. Con el incremento de la velocidad de calentamiento, no observaron una notable variación en las energías de activación aparente. Los crudos pesados dieron como resultado que tienen una energía de activación aparente mayor, de acuerdo a los valores de la constante de Arrhenius (energía mínima que necesita un sistema para que ocurra una reacción química) para todas las regiones de oxidación.

### **3. ZONA ESTUDIO**

En esta sección se presentará una descripción del área seleccionada como zona estudio. La misma está ubicada específicamente en el Dominio Oriental de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO).

Venezuela tiene cuatro cuencas de hidrocarburos: La Cuenca del Lago de Maracaibo; la Cuenca de Falcón; la Cuenca Barinas-Apure y la Cuenca Oriental, la cual incluye la FPO (figura 23). A continuación se detalla la Cuenca Oriental ya que es donde se encuentra la zona de estudio.

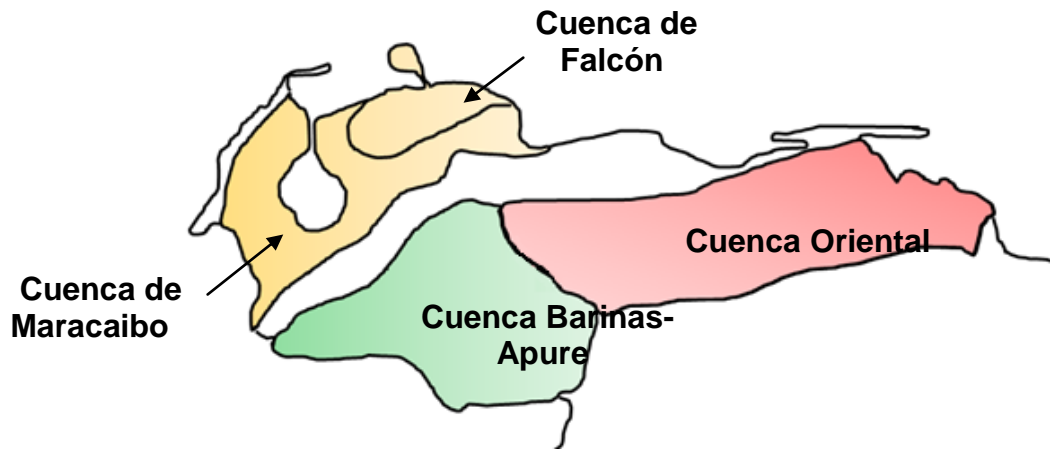


Figura 23. Principales cuencas de Venezuela (Tomado de González *et al.*, 1980).

### 3.1 Cuenca Oriental de Venezuela

La Cuenca Oriental de Venezuela está situada en la zona centro-este formando una depresión topográfica y estructural, limitada al sur por el curso del río Orinoco desde la desembocadura del río Arauca hasta el este de Boca Grande. Por su contenido de recurso de hidrocarburos es la segunda cuenca en magnitud de América del Sur, solo sobrepasada por la Cuenca del Lago de Maracaibo.

La estructura del basamento de la Cuenca Oriental de Venezuela y la cubierta sedimentaria reflejan su historia tectónica compleja. El basamento es variable pero normalmente consiste en rocas precámbricas. Los depocentros principales incluyen el Graben de Espino, la Serranía del Interior, la cuenca de ante país profunda de Maturín, Trinidad tierra firme y Trinidad costa afuera, todos alimentados por sistemas fluviales. La mayoría de los hidrocarburos descubiertos a la fecha se localizan adyacentes a bajos estructurales, con algunas excepciones notables que ocupan el eje de la acumulación sedimentaria (Summa *et al.*, 2003).

Esta cuenca es del tipo “foreland” o cuenca de antepaís y se desarrolló durante el Neógeno sobre el margen pasivo del Mesozoico tardío del cratón de Sur América. Por razones prácticas ha sido subdividida en dos subcuencas; la subcuenca de Guárico al oeste y la subcuenca de Maturín al este (González *et al.*, 1980).

-Subcuenca de Guárico: Comprende los campos del estado Guárico y parte del norte del estado Anzoátegui. El flanco norte de la subcuenca se encuentra asociado al frente de deformación donde se ubica el sistema de fallas de Guárico. Hacia el sur del estado Guárico, las unidades cretácicas y terciarias se acuñan gradualmente, generándose trampas estratigráficas y sellos asfálticos en lo que se ha denominado la Faja petrolífera del Orinoco, de yacimientos neógenos. Las principales trampas son combinaciones de tipo estructural y estratigráfico. La roca madre principal se asocia a los grupos Guayuta y Temblador, reflejando la importancia de este último, en los campos del estado Guárico como potencial roca madre. También se ha propuesto la generación de hidrocarburos parafínicos a partir de formaciones yacimiento como Roblecito y Oficina.

-Subcuenca de Maturín: La Subcuenca de Maturín constituye la principal unidad petrolífera de la Cuenca Oriental. En la Serranía del Interior, la roca madre principal se encuentra en el Grupo Guayuta, particularmente la Formación Querecual, la cual llega a tener más del doble de capacidad que su equivalente la Formación la Luna en el Occidente de Venezuela. 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 dentro de estas mismas unidades; la Formación Freites suprayacente también constituye un sello regional de gran importancia. En su límite sur también incluye la Faja petrolífera del Orinoco, con yacimientos neógenos y roca madre cretácica.

### **3.2 Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO)**

La FPO tiene aproximadamente 700 Km de largo, desde Tucupita (estado Delta Amacuro), e incluye el sur de los estados Monagas y Anzoátegui y cubre parte del estado Guárico. Tiene un ancho de 32 a 100 Km y su área abarca unos 55.000 Km<sup>2</sup>. Geológicamente está en la parte sur de la Cuenca Oriental. Debido a su extensión la FPO está dividida en cuatro áreas administrativas: Boyacá (antes Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antes Hamaca) y Carabobo (antes Cerro Negro) (figura 24), (Barbierii, 1998).

La FPO representa el borde meridional extremo de la Cuenca Oriental, limitándonos a las columnas sedimentarias de reconocida potencialidad petrolífera de edad Cretácico y Terciario Superior donde los sedimentos perforados indican ambientes de muy poca profundidad en el cual se encuentra la concentración más grande de hidrocarburos del mundo (González *et al.*, 1980). El marco regional de la FPO corresponde al acuñaamiento sur de los sedimentos terciarios de la Cuenca Oriental de Venezuela, y pertenece a un sistema deltaico que tuvo su origen en los sistemas fluviales por encima del basamento ígneo-metamórfico del Macizo Guayanés localizado al sur del Río Orinoco. En la parte más septentrional de la FPO, particularmente hacia los sectores de Carabobo y Ayacucho, los sedimentos terciarios se encuentran suprayaciendo discordantemente a una franja relativamente poco espesa de sedimentos cretácicos que a su vez se adelgazan antes de desaparecer hacia el sur (Fiorillo *et al.*, 1987).

En la figura 25 se presenta la columna sedimentaria representada por tres ciclos de transgresión; el primero se depositó discordantemente sobre el Macizo Guayanés y contiene arenas de granos gruesos pertenecientes al Paleozoico superior, el siguiente corresponde a una trasgresión marina ocurrida en el Cretáceo y se caracteriza por areniscas delgadas con intercalaciones de lutitas en ambientes marinos de poca profundidad. El último ciclo se formó después de retirarse el mar dando origen a formaciones transgresivas del Terciario (Audemard *et al.*, 1985).

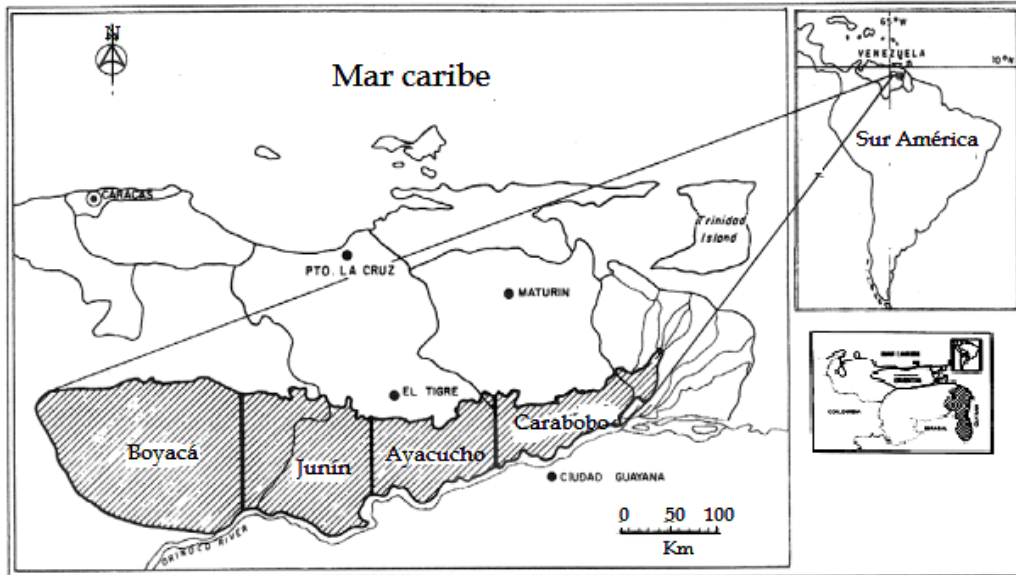


Figura 24. Ubicación de las áreas de la FPO: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo (tomado de Audemard *et al.*, 1985)

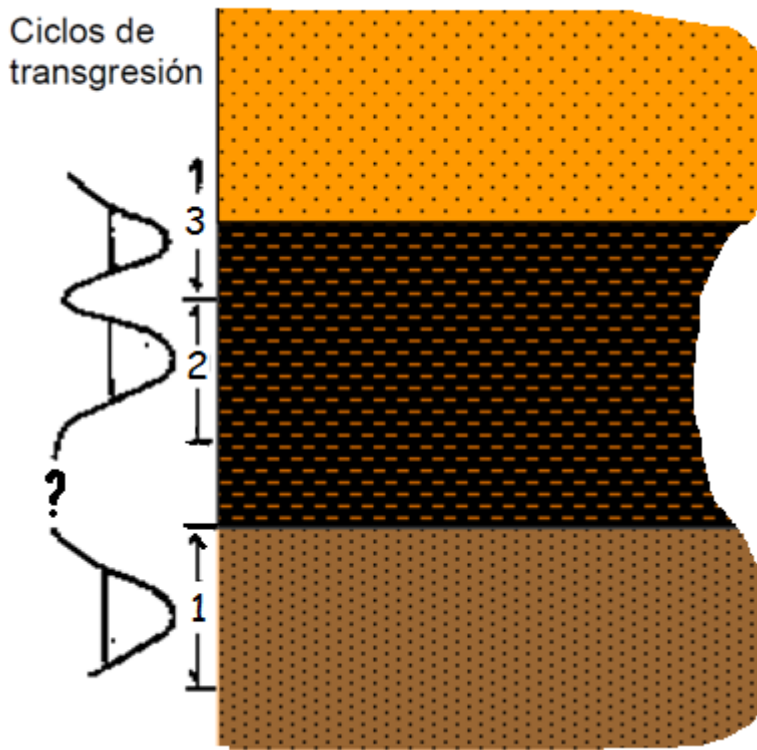


Figura 25. Columna sedimentaria de la FPO, con los tres ciclos de transgresión (modificado de Audemard *et al.*, 1985)

Las características promedio de los crudos producidos en la FPO son:

- Biodegradados (nivel severo)
- Alta densidad (Gravedad API de 8° – 18°)
- Alta viscosidad (1.200 - 4.500 cp)
- Alta concentración de asfaltenos (10%).

Posiblemente estas propiedades se deban a procesos de alteración como biodegradación y lavado por aguas (LatinPetroleum, 2011).

Las rocas que constituyen la FPO abarcan edades que van desde el Precámbrico al Reciente que estuvieron afectadas por varios eventos tectónicos que favorecieron grandes acumulaciones de petróleo en trampas estratigráficas (Audemard *et al.*, 1985).

Audemard *et al.*, (1985) destacan desde el punto de vista estructural y tectónico, dos dominios geológicos en la FPO divididos por la falla de hatu viejo. En el dominio Oriental (Carabobo y Ayacucho), los sedimentos terciarios se encuentran descansando sobre el basamento ígneo-metamórfico, excepto para una estrecha franja al norte donde la secuencia cretácica se intercala discordantemente entre el Terciario y el Precámbrico. En el dominio occidental (Junín y Boyacá), los sedimentos terciarios suprayacen predominantemente a depósitos cretácicos, infra-mesozoicos y paleozoicos, estando estas dos últimas secuencias preservadas en profundas depresiones estructurales. Luego, durante el proyecto de certificación Magna Reserva fue definido que el Dominio Oriental podía dividirse en dos por un sistema de fallas.

De acuerdo con el Informe de Gestión Anual de Petróleos de Venezuela (2015), se define lo siguiente:

El Dominio Occidental cubre el área Boyacá y el noroeste del área Junín. La columna estratigráfica comprende rocas del Paleozoico, Jurásico, Cretácico, Oligoceno y Mioceno temprano y los yacimientos van desde el Cretácico al Mioceno;

las arenas suelen ser espesas y lenticulares interestratificadas con lutitas regionales y las fallas tienen una orientación preferencial de N 60° E.

El Dominio Central cubre el sureste de Junín hasta el noroeste del área Ayacucho. La columna estratigráfica comprende rocas del Mioceno y un remanente cretácico y los yacimientos son principalmente de edad Mioceno temprano a medio. Las arenas suelen ser delgadas separadas por lutitas, típico de una sedimentación agradante y las fallas tienen una orientación preferencial N70°E y su conjugada N55°O.

El Dominio Oriental cubre el sureste del área Ayacucho y el área Carabobo. La columna estratigráfica comprende principalmente rocas del Mioceno medio a superior y los yacimientos son de edad Mioceno medio a tardío. Las arenas suelen ser espesas y de buena continuidad lateral y las fallas tienen una orientación preferencial E-O.

Según Fiorillo *et al.*, (1987) La zona de interés, representada por el área de Carabobo está conformada por las formaciones “Mesa” de edad Pleistoceno, compuesta por arenas de grano grueso y gravas, con cemento ferruginoso, cementadas y muy duras. La formación “Las Piedras” de edad Mioceno – Plioceno que consiste en areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores gris claro a gris verdoso y la formación Freites de edad Mioceno tardío que presenta una gruesa sección de lutitas al norte, que en Carabobo va siendo reemplazada por cuerpos de arenas. Así mismo, también la conforman los miembros informales: a) “Morichal” caracterizado por areniscas masivas, de carácter progradante e intercalaciones de lutitas y areniscas de carácter transgresivo, mayoritariamente masivas donde se almacenan los mayores volúmenes de hidrocarburos del área, cuarzosas de color marrón, con escogimiento de regular a malo lo que sugiere un ambiente fluviodeltaico, b) “Yabo” que representa una secuencia de lutitas transgresivas gris verdosas con intercalaciones de limolitas y areniscas de grano fino, calcáreas y fosilíferas, c) “Jobo” que son arenas con espesor promedios de 75 pies, d) “Pilón” caracterizado en los campos del norte por una sección lutítica, que al sur pierden su identidad al desarrollarse facies arenáceas que contienen petróleo. Estos forman parte de la columna estratigráfica de la zona en estudio (figura 26).

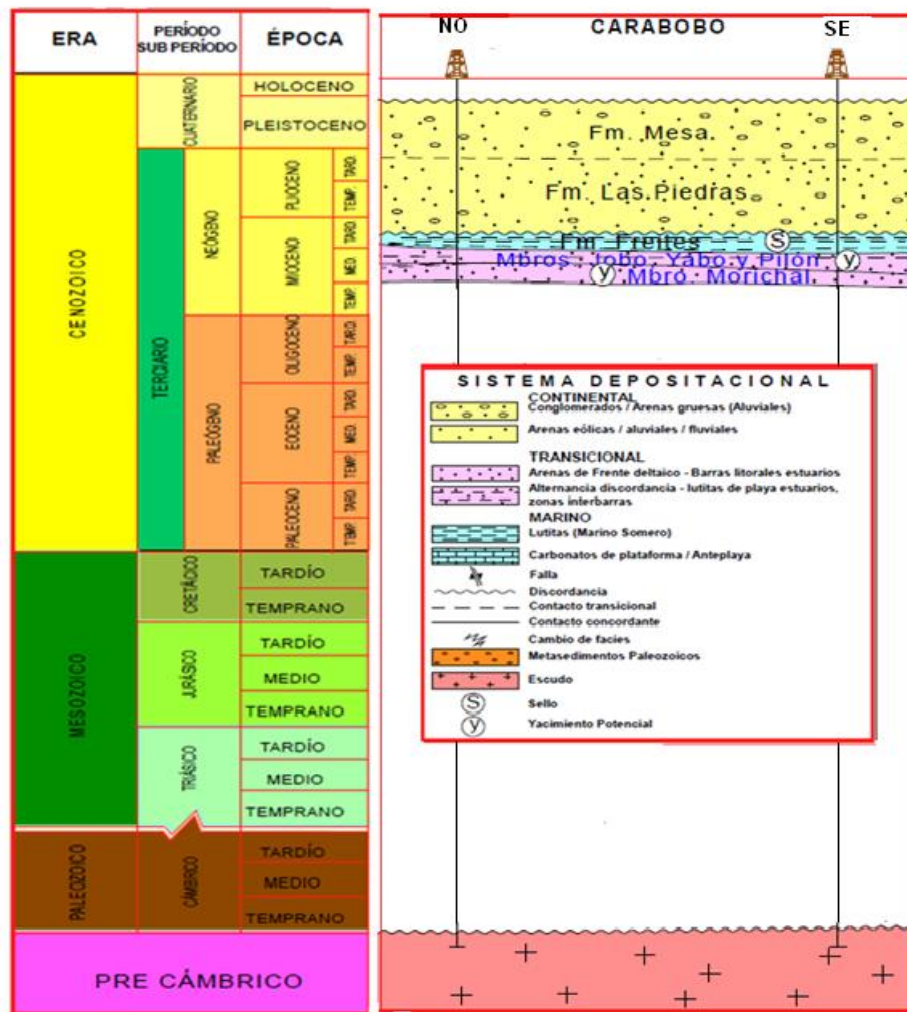


Figura 26. Columna estratigráfica de la zona de estudio (Tomado de PDVSA 2015)

#### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta una descripción de los métodos utilizados para el desarrollo del proyecto. En primer lugar son presentados los criterios de escogencia de las muestras, como también los resultados de análisis previos de las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos (ver anexo 1). Posteriormente se explica el tratamiento térmico de la fracción de asfaltenos, para finalmente realizar la interpretación.

Para el presente estudio fueron seleccionadas muestras de asfaltenos previamente precipitados de núcleos de pared de roca (Proyecto Magna Reserva 2007-2010) provenientes de 5 pozos de la FPO, específicamente del Dominio Oriental. Las muestras recolectadas corresponden a muestras no probabilísticas (Sampieri *et al.*, 2006), en las cuales el criterio de toma de muestra fue arbitrario y las mismas fueron seleccionadas obedeciendo a otros criterios de investigación; los utilizados para este trabajo fueron la disponibilidad y cantidad de las mismas.

En la tabla 3 se presentan el número de muestras seleccionadas en cada pozo, estas corresponden a diferentes profundidades.

Tabla 3. Cantidad de muestras en estudio

<b>Bloque (pozo)</b>	<b>Puntos de toma de muestra a diferentes profundidades</b>
CARABOBO 1 (FT-1E)	5
CARABOBO 2 (HA5)	5
CARABOBO 2 (AL1)	3
CARABOBO 3 (FN86)	2
CARABOBO 3 (FN19)	3
<b>Total</b>	<b>18 muestras</b>

**Los núcleos de pared de roca (*sidewall core*)** representan fragmentos cilíndricos (aprox. 4cm x 2cm) de muestras de roca tomadas durante la perforación de un pozo exploratorio. Es importante mencionar que las muestras de roca de acuerdo a su calidad son clasificadas como:

- Afloramiento (menor calidad): están expuestas en la superficie y son sujeto a meteorización y biodegradación de la materia orgánica. Muy bajo costo económico
- Ripios: son obtenidas durante la perforación de pozos. Cubren un intervalo estratigráfico y posiblemente presentan problemas de contaminación por el fluido de perforación.
- Núcleos de pared de roca: son obtenidos durante la perforación de pozos. Están localizados puntalmente en la columna estratigráfica. Pueden presentar problemas de contaminación por el fluido de perforación.
- Núcleos (mejor calidad): son obtenidos durante la perforación de pozos. Presentan un segmento de la columna estratigráfica en un intervalo específico. Muy alto costo económico

En la Figura 27 se observa la diferencia entre un núcleo y un núcleo de pared de roca.

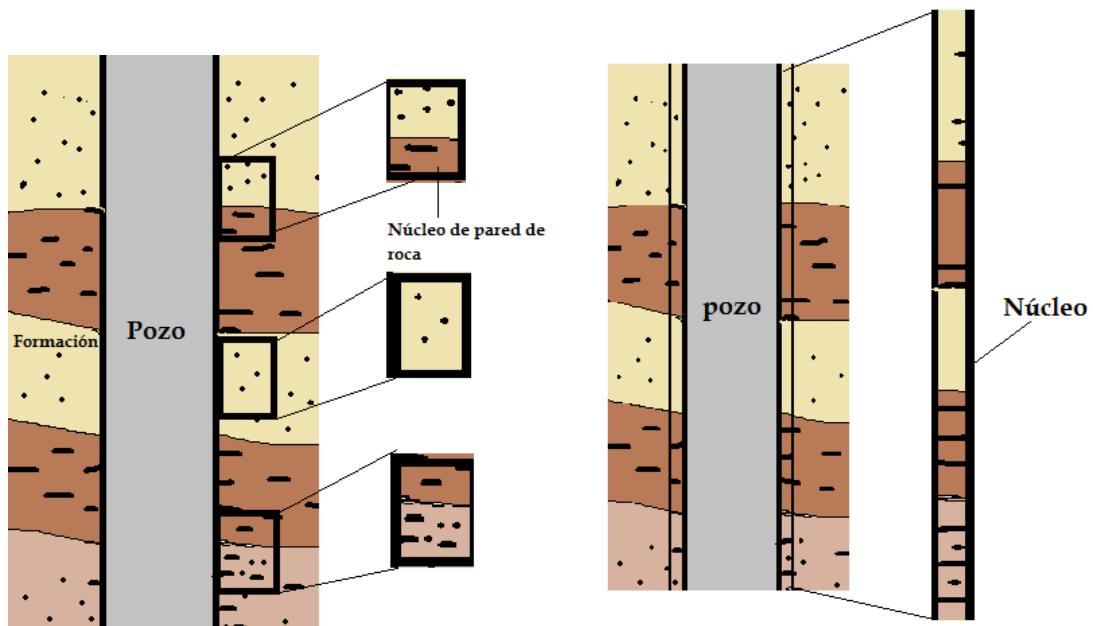


Figura 27. Ilustración de las muestras de núcleo de pared de roca y de núcleos.

Núcleo de pared de roca (fragmentos localizados de la columna)

Núcleo (segmento de la columna estratigráfica)

Los fluidos presentes en las muestras fueron extraídos con solventes orgánicos (diclorometano/metanol) en análisis previos a este estudio. El extracto fue separado en fracciones en base a su polaridad (separación SARA), por lo tanto, el siguiente paso consistió en los análisis de TGA-DSC-QMS en los asfaltenos.

Todos los experimentos y estudios se llevaron a cabo en el laboratorio 2 de PDVSA Intevep, S.A. ubicado en el edificio Sur 2, PB, el cual se encuentra dotado con los equipos especializados

#### 4.1 Técnicas instrumentales empleadas

Los análisis de TG-DSC fueron llevados a cabo de manera simultánea en una microbalanza marca SETARAM modelo *SETSYS EVOLUTION* (figura 28). Este equipo posee las siguientes especificaciones: rango de temperatura de 20-1200°C, rampa de temperatura de 2-100°C/min, masa de muestra de 2-100 mg, flujo de gas de 5-100 mL/min en atmósferas inertes y reactivas (menos las corrosivas) controladas de trabajo.

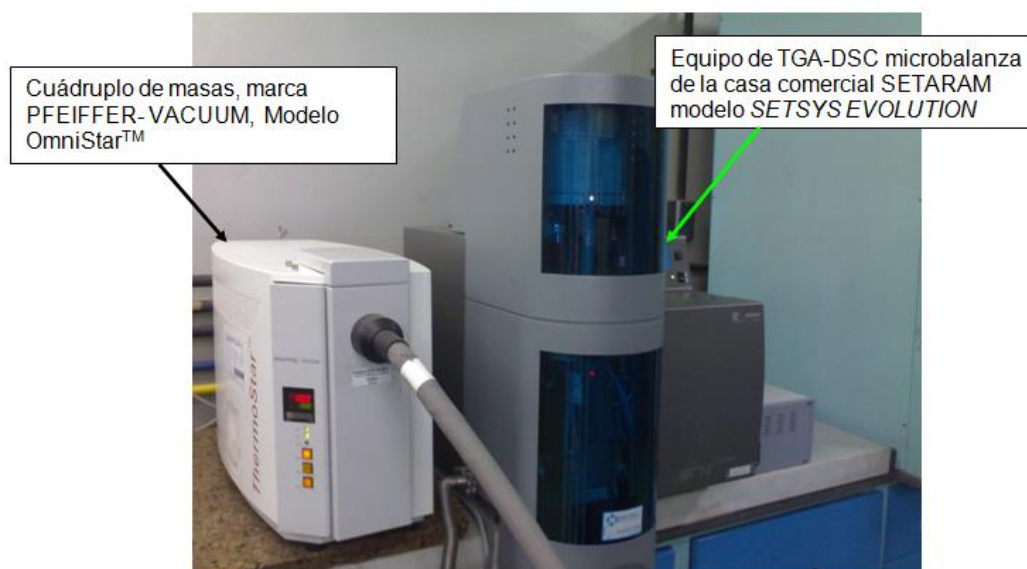


Figura 28. Equipo de TGA-DSC-QMS

La salida del flujo del TGA estuvo acoplada a un cuádruplo de masas (QMS) marca PFEIFFER- VACUUM, modelo OmniStar™ (figura 28), con lo que se logro de manera controlada la admisión de una pequeña cantidad de gas al sistema de alto vacío de la cámara del cuádruplo ( $4 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-5}$  torr), suministrando información cualitativa de los productos emitidos de la pirólisis. Cabe acotar que el acoplamiento balanza-cuádruplo de masas se mantuvo a 100 °C para disminuir la condensación de los gases analizados.

En la tabla 4 se presentan las condiciones para el análisis las cuales una vez establecidas, la muestra se introdujo en el interior del horno de la balanza termogravimétrica en una cápsula de alúmina suspendida mediante un soporte de alambre en forma de gancho. El DSC midió el flujo de calor de la muestra y finalmente se obtuvo por medio del software el termograma que ilustró el porcentaje de pérdida masa y el flujo de calor de la muestra.

Tabla 4. Condiciones del Análisis

<b>Masa de la muestra</b>	Aprox. 5 mg
<b>Flujo de Ar</b>	20 mL/min
<b>Rango de temperatura</b>	10°C/min

Luego con el uso del TGA acoplado al cuadrupolo de masas, se identificaron los productos gaseosos de la pirolisis bajo condiciones de una atmósfera de Ar.

Para el procedimiento experimental se abrió el gas correspondiente, donde seguidamente ya seleccionado el flujo del mismo, se pesó la muestra en la balanza analítica. La masa de las muestras se escogió de manera de obtener una resolución más rápida en los termogramas. Ya pesada la cantidad deseada se abrió la balanza y se colocó la muestra esparciéndola de una manera uniforme en el portamuestra para disminuir los efectos difusionales (estos son los causados con la introducción del aire del ambiente que pueden generar que los resultados se vean alterados). Una vez colocada la muestra, se cerró la termobalanza y se esperó la estabilización del gas, el cual se verificó con el software del cuadrupolo de masas. Para iniciar la corrida fueron establecidas previamente las condiciones de la tabla 4 en la computadora.

Una vez terminada la experiencia, se obtuvo del software los termogramas (graficas de porcentaje de masa vs. temperatura) y de manera simultánea el espectro de masas. Cabe destacar que se realizó un blanco antes de introducir las muestras para esta manera eliminar el efecto Bouyance<sup>1</sup> en los termogramas. Por último los resultados y tratamiento de datos fueron realizados en Excel y se realizó una muestra de asfalteno de un pozo por triplicado para conocer la reproducibilidad de la técnica.

La metodología experimental para este trabajo de investigación se observa en el esquema de la figura 29.

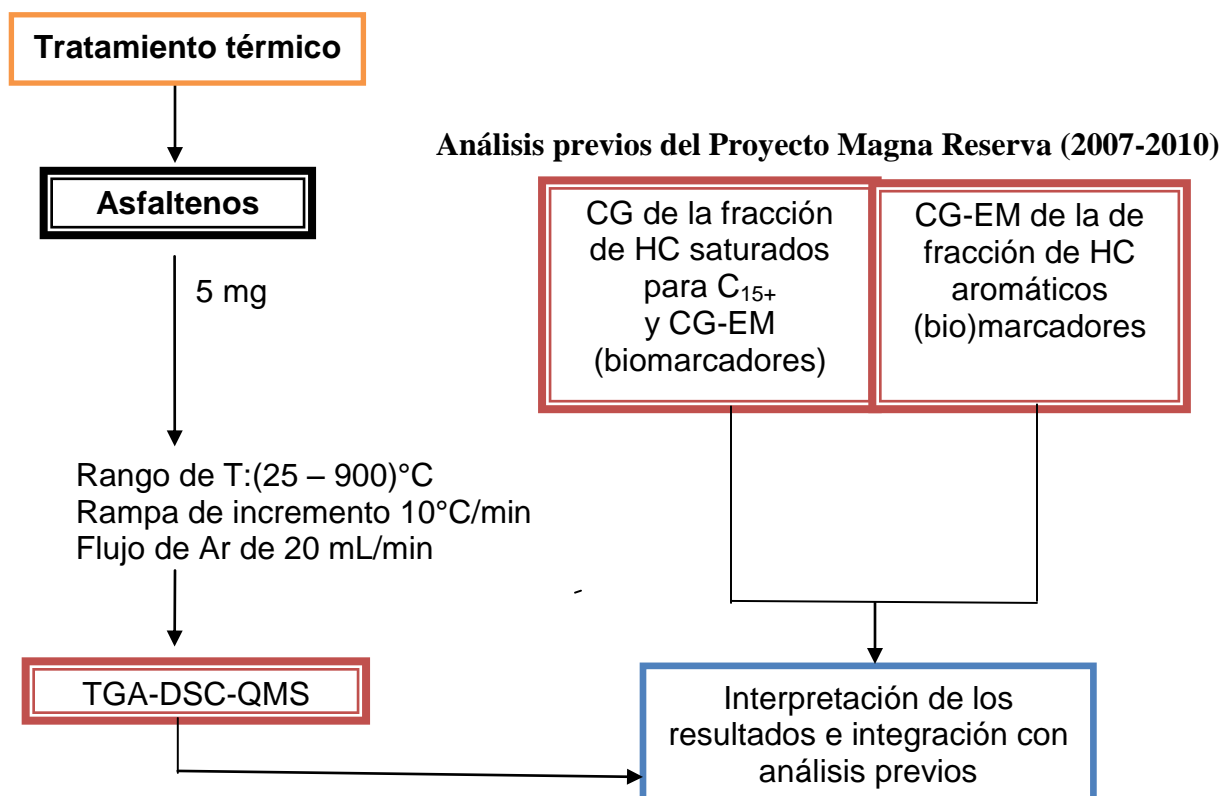
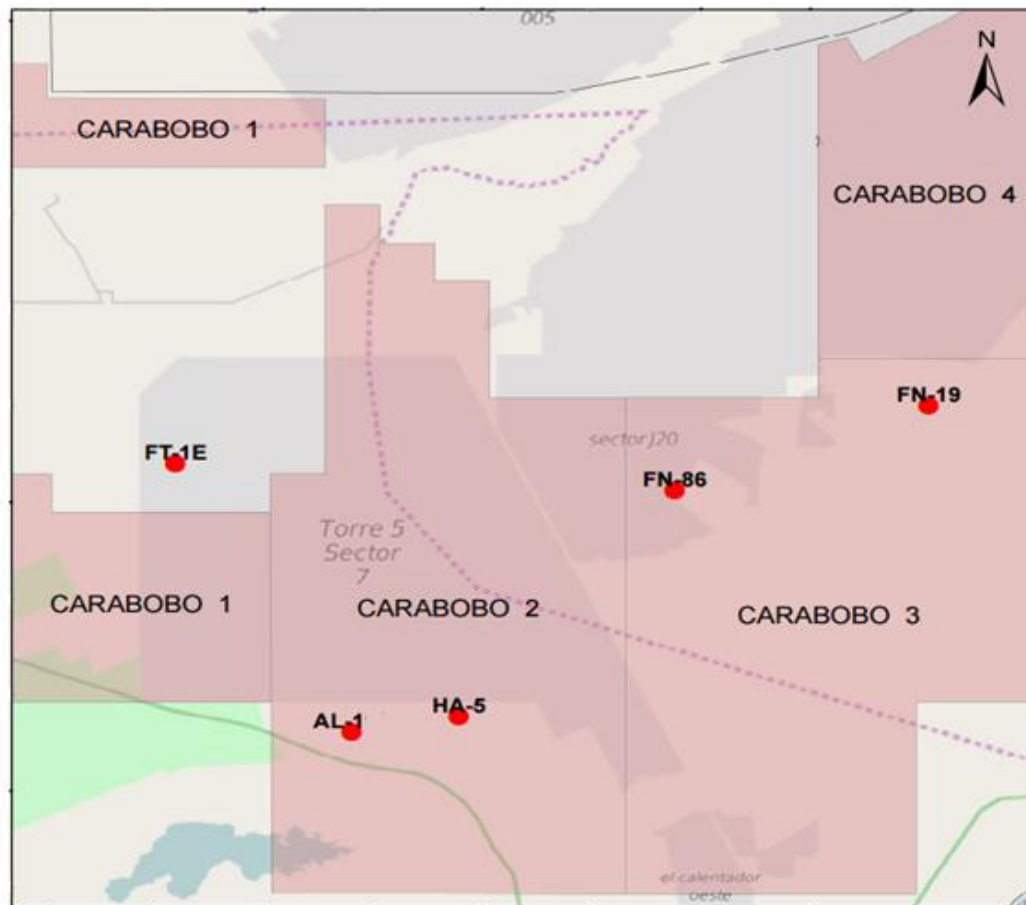


Figura 29. Esquema de la metodología

<sup>1</sup> La flotabilidad del gas de transporte disminuye al comienzo de la rampa de calentamiento, donde el portamuestra en presencia de la muestra gana masa. Dicho efecto ocurre por diferencias de conductividad térmica, densidad y capacidad calorífica.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección son presentados los resultados obtenidos en la presente investigación, los cuales consisten en análisis tanto cualitativo como cuantitativo de los registros obtenidos por GC-MS ( por su siglas en ingles de *Gas Chromatography-Mass Spectrometer*, cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas) y GC-FID (siglas de *Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*, cromatografía de masas acoplado a un detector de ionización a la llama) como los análisis TGA-DSC-QMS para asfaltenos a diferentes profundidades. En la figura 30 se observa la ubicación espacial de los pozos en estudio.



- Leyenda**
- Pozos de estudio
  - Bloques petroleros

1:250.000  
0 2 4 8 km

Figura 30. Mapa de ubicación de los pozos en estudio.

Se presentaran a continuación los resultados de los registros obtenidos por GC-MS y GC-FID

## **5.1 Determinación del nivel de biodegradación escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.*, (2002).**

### **5.1.1 Análisis de la fracción de hidrocarburos saturados**

A continuación, se presenta el análisis de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (iones m/z 99, 177, 191 y 217).

#### ***-Pozo FT-1E***

El análisis de los cromatogramas de masas del ion m/z 99, utilizado para la identificación de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), indica que estos crudos presentan un nivel de biodegradación severo observándose el levantamiento de la línea base y ausencia de las señales de *n*-alcanos e isoprenoides (Sassen, 1980). La figura 31 muestra el registro de las diferentes profundidades del pozo FT-1E que de acuerdo a la escala de Wenger *et al.*, (2002) y la de Peters y Moldowan (1993) presenta un grado de alteración *fuerte* (5) con remoción de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos. Por otra parte, los cromatogramas de masas de los hopanos (m/z 191), hopanos desmetilados o 25-norhopanos (m/z 177) y esteranos (m/z 217) permiten establecer un grado de alteración mayor como consecuencia de la biodegradación.

Los cromatogramas de masas de los iones m/z 191 y 177 permiten identificar los terpanos y los hopanos desmetilados respectivamente. En la figura 32 se muestra el cromatograma de masas del ión m/z 191 a la profundidad de 1767 ft (538,6 m), donde se observa la señal del triterpano C<sub>23-3</sub>, de mayor abundancia, seguido de la señal del C<sub>25</sub> nor-hopano, y con muy baja intensidad las señales correspondientes a

los homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ). La presencia de  $C_{25}$  nor-hopano es indicador de la biodegradación cuando los hopanos están ausentes ya que es producto de la biotransformación de los hopanos normales en las etapas avanzadas de la biodegradación (Peters *et al.*, 2005). En el cromatograma de masas  $m/z$  177 se logró identificar los 25-norhopano (homohopanos desmetilados), observándose la transformación de las señales de los hopanos regulares del ión  $m/z$  191, indicando que los crudos han sido biodegradados de acuerdo a Cassani y Eglinton, (1991) ya que ellos observaron cómo se alteraba los compuestos con el aumento de la biodegradación en este ión en particular. Por otra parte de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y la de Peters y Moldowan (1993), a partir de estos iones se establece un grado de biodegradación de nivel severo (8) por la baja intensidad de los hopanos. Cabe destacar que esta misma tendencia de alteración lo presenta la muestra obtenida a la profundidad de 1904 ft (580,3m) (ver anexo 2).

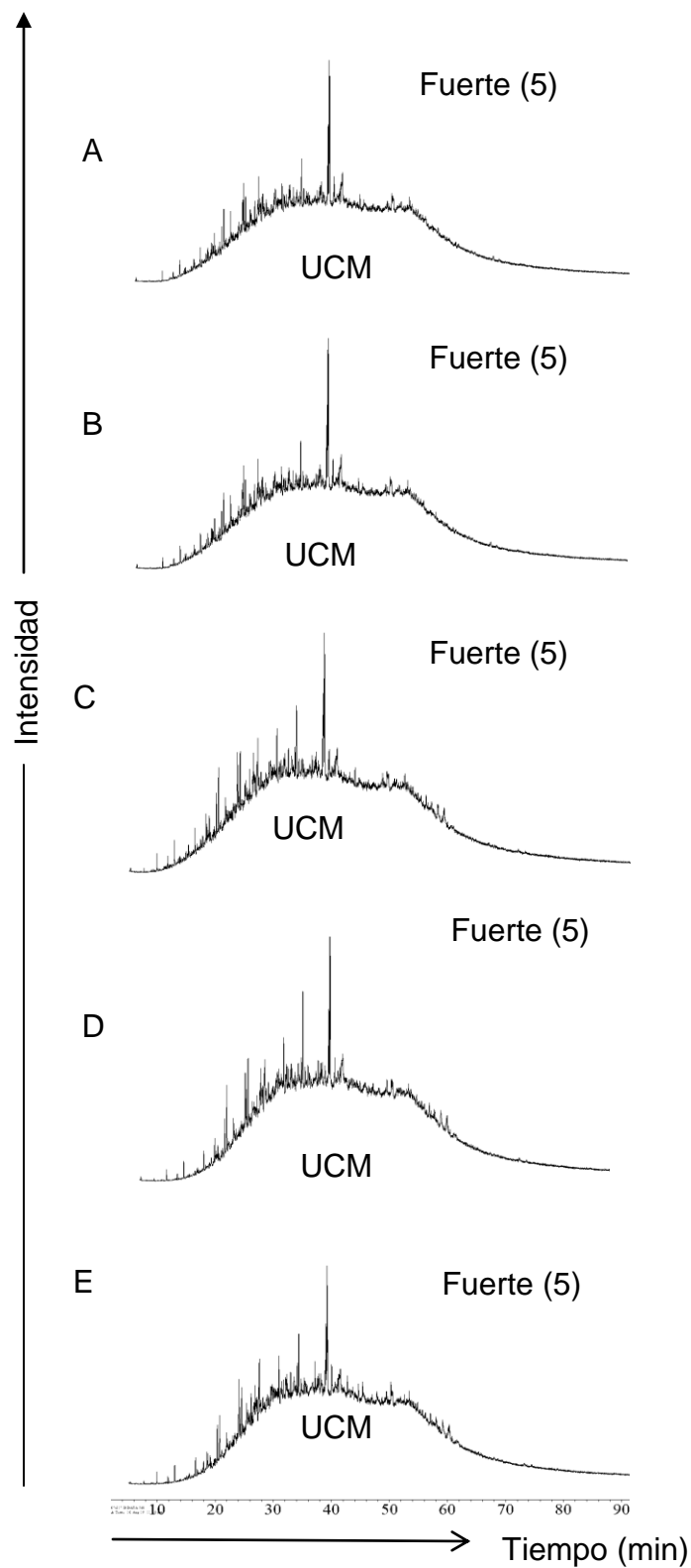


Figura 31. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  99 muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. A.) 1767 ft (538, 6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018ft (615,1 m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

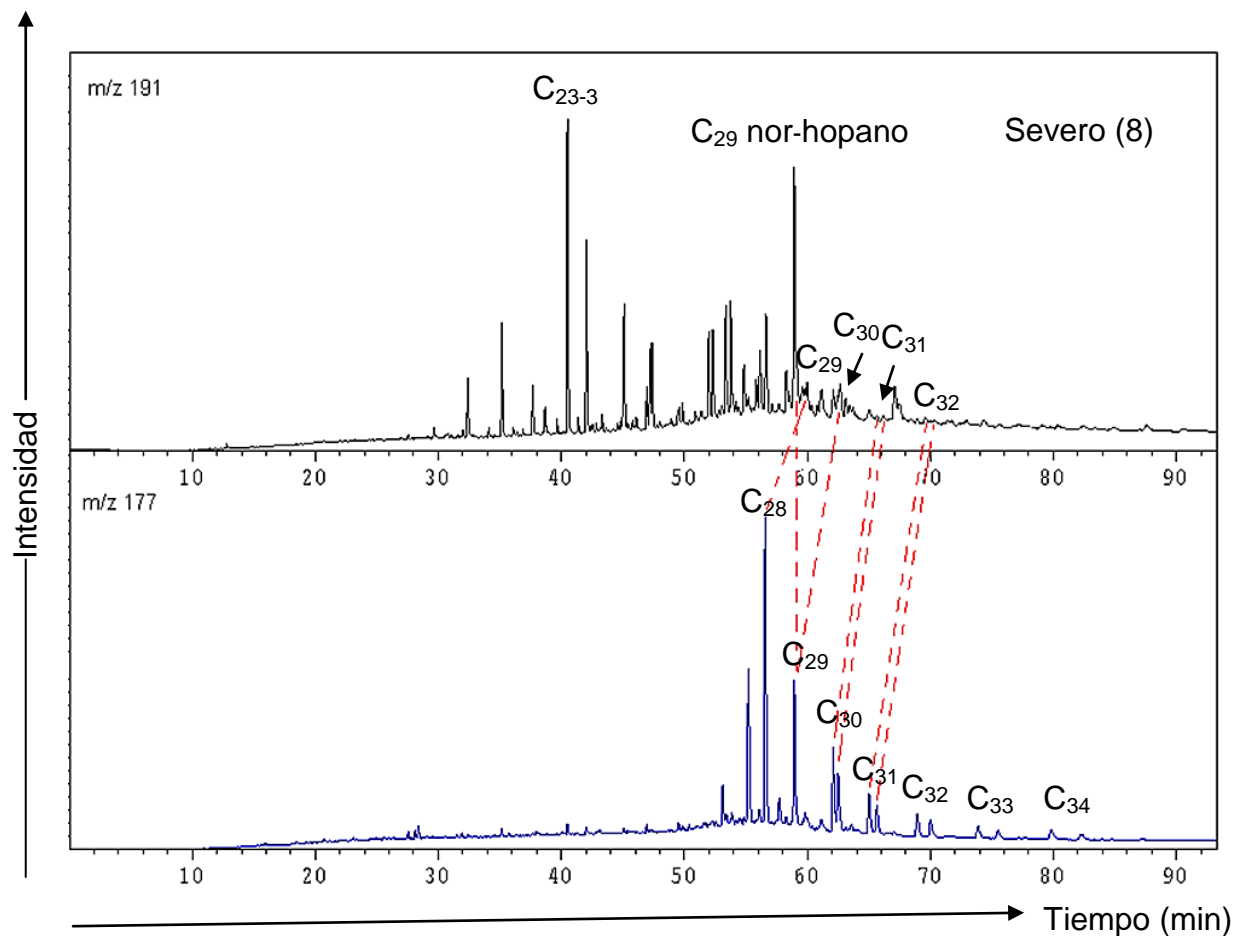


Figura 32. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion  $m/z$  191 y 177 de la muestra a la profundidad 1767 ft (538,6 m) del pozo FT-1E. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

El cromatograma de masas del ión  $m/z$  191 de la muestra a 2018 ft (1615,1 m) (figura 33), se observa que la señal del triterpano (terpano tricíclico)  $C_{23-3}$ , tiene la mayor abundancia, seguido en cuanto a intensidad, las señales del  $C_{29}$  y  $C_{30}$  hopano. También se identificaron las señales correspondientes a la serie de los hopanos homólogos (homopanos)  $C_{31}-C_{35}$ . En el cromatograma de masas  $m/z$  177 se identificaron los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados), indicando que los crudos tienen cierto nivel de biodegradación (Cassani y Eglinton, 1991). De acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) corresponde a un

grado severo (6) ya que los terpanos pentacíclicos están alterados, se tiene la presencia de 25-norhopano (biomarcador característico de la biodegradación) (Peters *et al.*, 2005). Cabe destacar que esta misma tendencia de alteración fue observada en las muestras que están a una profundidad de 2315 ft (705 m) y 2499 ft (761 m) (ver anexo 2).

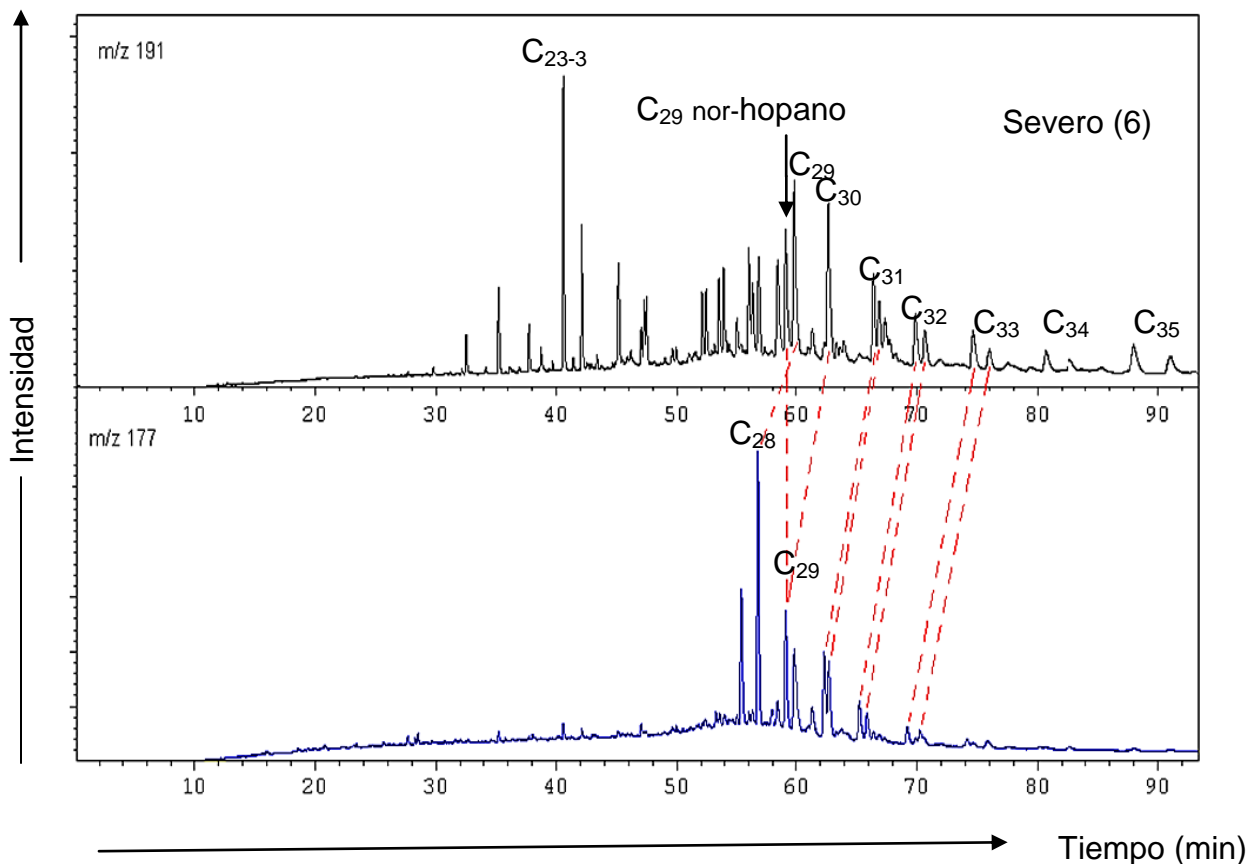


Figura 33. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 177 y 191 de la muestra a la profundidad 2108 ft (615 m) del pozo FT-1E. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

Respecto a los esteranos (ión  $m/z$  217), en la figura 34 se observa que en los cromatogramas (a las diferentes profundidades del pozo FT-1E) hay una disminución de las señales correspondiente de los isómeros  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  e incremento relativo en la señal de  $C_{20}$  (pregnano) y  $C_{21}$  (homopregnano), ya que estos últimos son más resistentes a la biodegradación (Peters *et al.*, (2005). se puede considerar un alto nivel de alteración de los esteranos donde no se observó las señales del patrón perteneciente a los mismos (Cassani y Eglinton, 1991. Por otro lado de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y la de Peters y Moldowan (1993) estos crudos tienen un nivel *Severo* (7) ya que las señales de esteranos están muy alteradas.

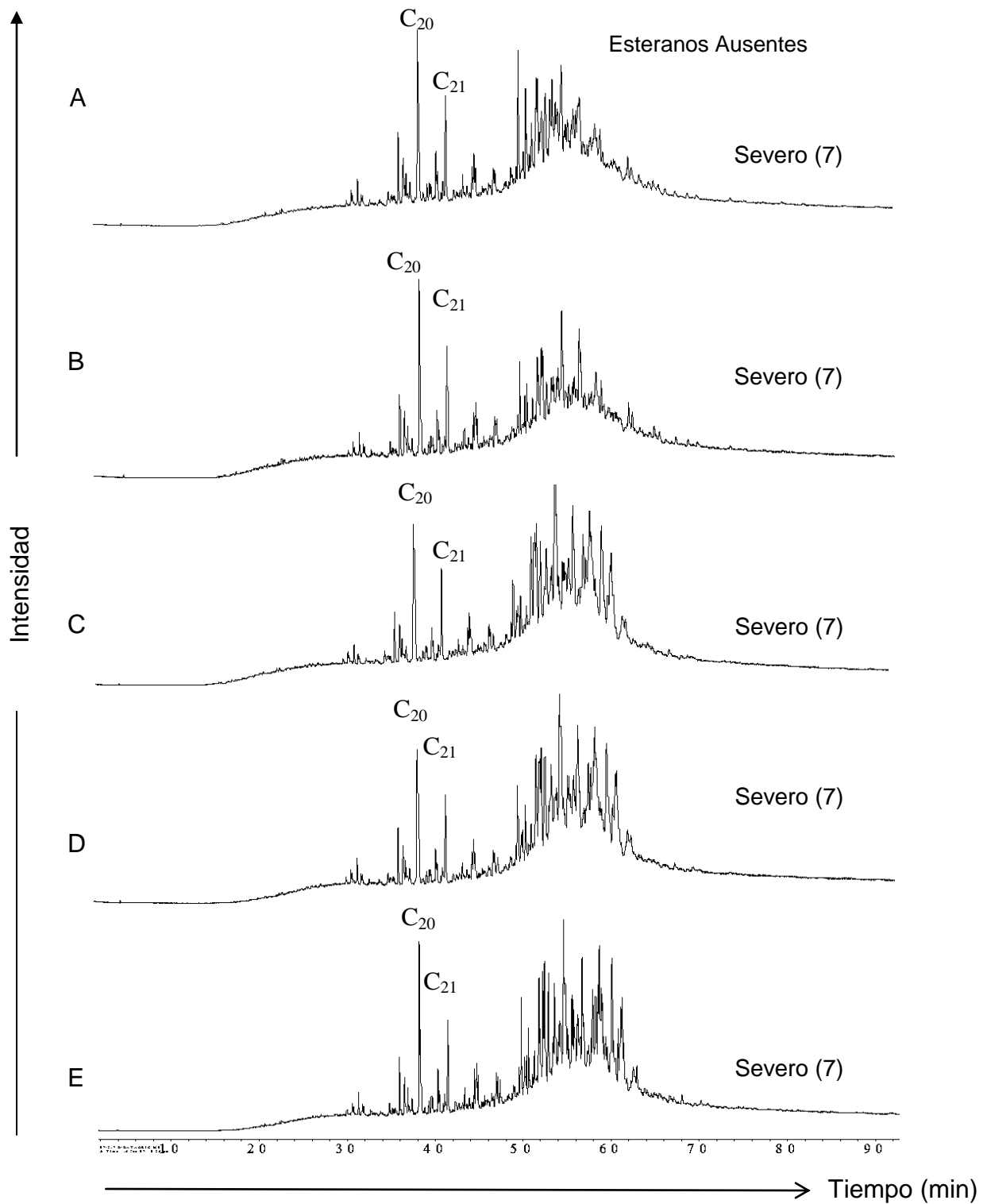


Figura 34. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ión  $m/z$  217 muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018 ft (615,1m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

### **-Pozo FN 19**

En este pozo el análisis de los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  99 (figura 35) permite inferir un alto nivel de alteración en el tope de la columna (profundidad 1845 ft (562,4 m) con un levantamiento de la línea base y ausencia de las señales de  $n$ -alcanos e isoprenoides (Sassen, 1980); a medida que aumenta la profundidad se puede distinguir las señales de  $n$ -alcanos e isoprenoides. Los  $n$ -alcanos se observan desde  $C_{15}$  hasta  $C_{23}$ , así como también las señales correspondientes a pristano y fitano. De acuerdo con esto, puede inferirse un nivel de alteración según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) de *Fuerte* (5) por la ausencia de  $n$ -alcanos e isoprenoides para el crudo a 1845 ft (562,4 m), un nivel de *moderado* (3) por el levantamiento de la línea base para el crudo a 1991 ft (606,9 m) y un nivel *no biodegradado* (0) para el crudo a 2013 ft (641 m).

En la figura 36 se presenta el cromatograma de masas del ión  $m/z$  191 y 177 para la muestra con profundidad 1845 ft (562,4 m). Se observa que la señal del triterpano (terpano tricíclico)  $C_{23-3}$ , tiene la mayor abundancia, seguido por las señales del  $C_{29}$  y  $C_{30}$  hopano. También se identificaron las señales correspondientes a la serie de los hopanos homólogos (homopanos)  $C_{31}$ - $C_{35}$ . En el cromatograma de masas  $m/z$  177 se identificaron los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados), lo cual infiere que la muestra presenta un grado de biodegradación (Cassani y Eglinton, 1991). Los resultados obtenidos hasta el momento en cuanto a la alteración de los crudos, los ubica en el nivel *severo* (6) mediante la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993). Cabe destacar que esta tendencia de alteración corresponde a las muestras a una profundidad de 1991 ft (606,9 m) y 2013 ft (641 m) (ver anexo 2).

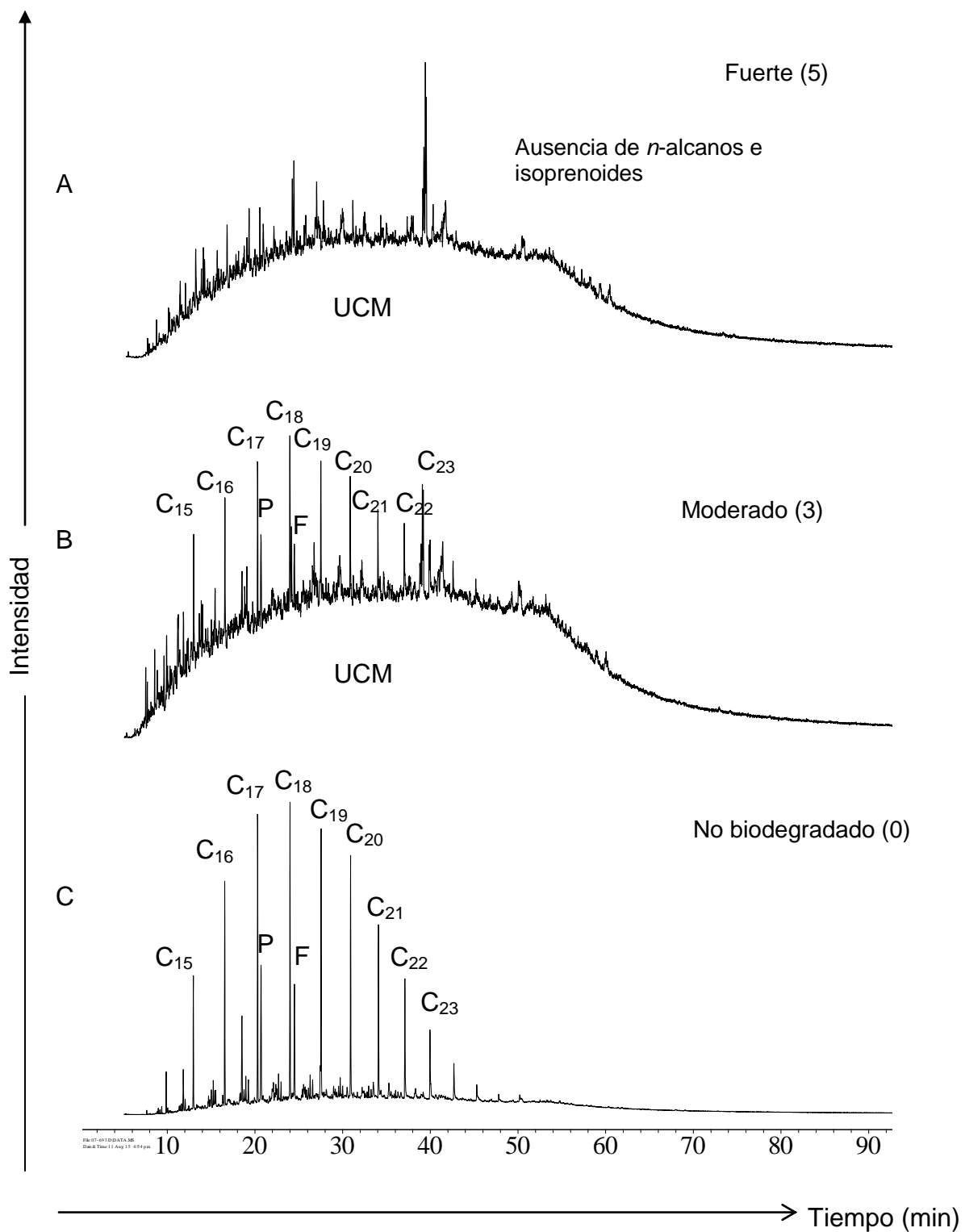


Figura 35. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  99 muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. A.) 1845 ft (562,4 m) B.) 1991 ft (606,9 m) C.) 2103 ft (641 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. P: Pristano, F: Fitano

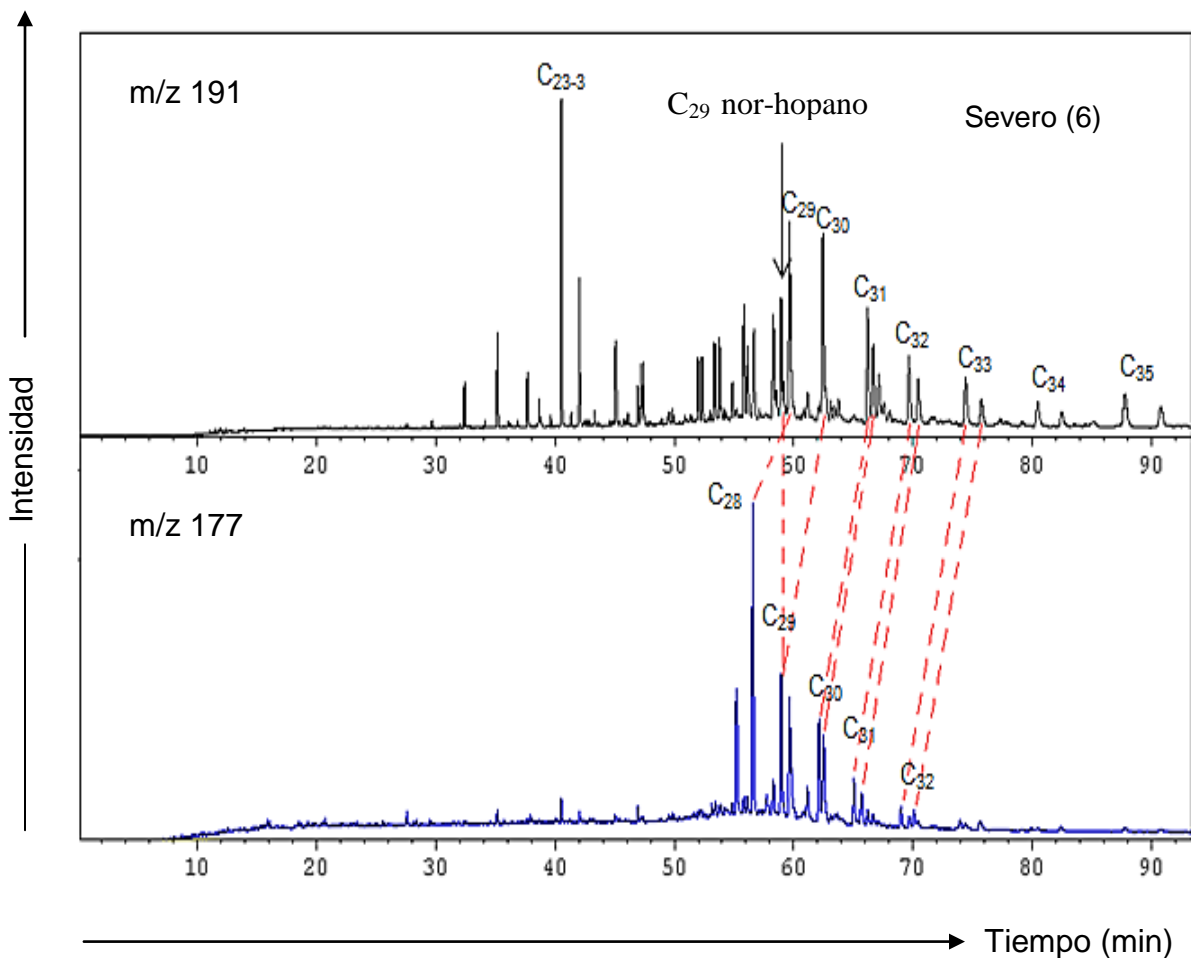


Figura 36. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion  $m/z$  191 y 177 de la muestra a la profundidad 1845 ft (562,4 m) del pozo FN-19. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

Los esteranos, (ión  $m/z$  217) son mostrados en la figura 37. Se observa una disminución de las señales correspondientes a los isómeros  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  e incremento relativo en la señal de  $C_{20}$  (pregnano) y  $C_{21}$  (homopregnano) de las muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 (Cassani y Eglinton, 1991). Debido a la alta biodegradación que tienen los esteranos puede considerarse un nivel de alteración *severo* (7) de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y la de Peters y Moldowan, (1993) de). Cabe mencionar que esta tendencia de alteración que tienen los esteranos fue observada en las otras muestras analizadas de los otros pozos en estudio (ver anexo 3).

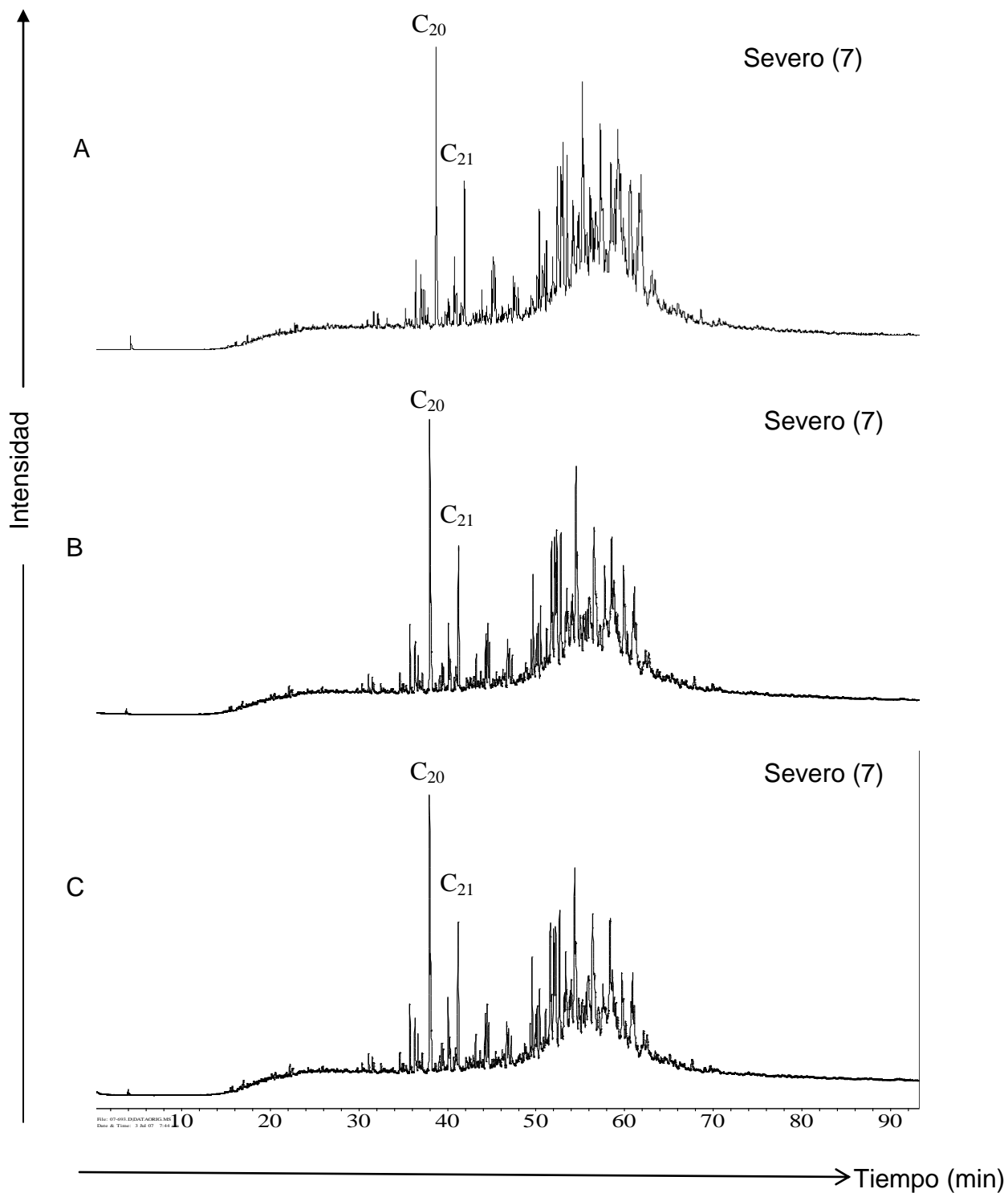


Figura 37. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  217 muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 A.) 1845 ft (562,4 m) B.) 1991 ft (606,9 m) C.) 2103 ft (641 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

### **-Pozo FN-86**

En la figura 38 se presentan los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  99 para las dos muestras estudiadas de este pozo. Se observa que la muestra a 1951 ft (594,7m) tiene un levantamiento de la línea base mayor en comparación con la muestra obtenida a 2141 ft (652,6 m) (Sassen, 1980). De igual manera se observa la presencia de las señales de  $n$ -alcanos y los isoprenoides para ambas muestras, los  $n$ -alcanos se observan desde  $C_{15}$  hasta  $C_{25}$ . De acuerdo a esto se puede inferir un nivel de alteración de *moderado* (3) y *leve* (2) según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993) para las muestras a las profundidades 1951 ft (594,7m) y 2141 ft (652,6 m) respectivamente.

En la figura 39 se presenta el cromatograma de masas del ión  $m/z$  191 y 177 de la muestra obtenida a 1951 ft (594,7m). Se observa la señal del triterpano  $C_{23-3}$  con mayor abundancia, seguido por  $C_{29}$  nor-hopano y las señales con muy baja intensidad de los homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ). En el cromatograma de masas  $m/z$  177 se identificaron los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados), indicando que los crudos han sido biodegradados (Cassani y Eglinton, 1991). De acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (2005), estos crudos tienen un nivel de biodegradación *severo* (9), ya que los terpanos pentacíclicos se encuentran muy alterados, y los hopanos están ausentes (Peters *et al.*, 2005). Cabe destacar que esta misma tendencia de alteración fue observada para la muestra a una profundidad de 2141 ft (652,6m) (ver anexo 2).

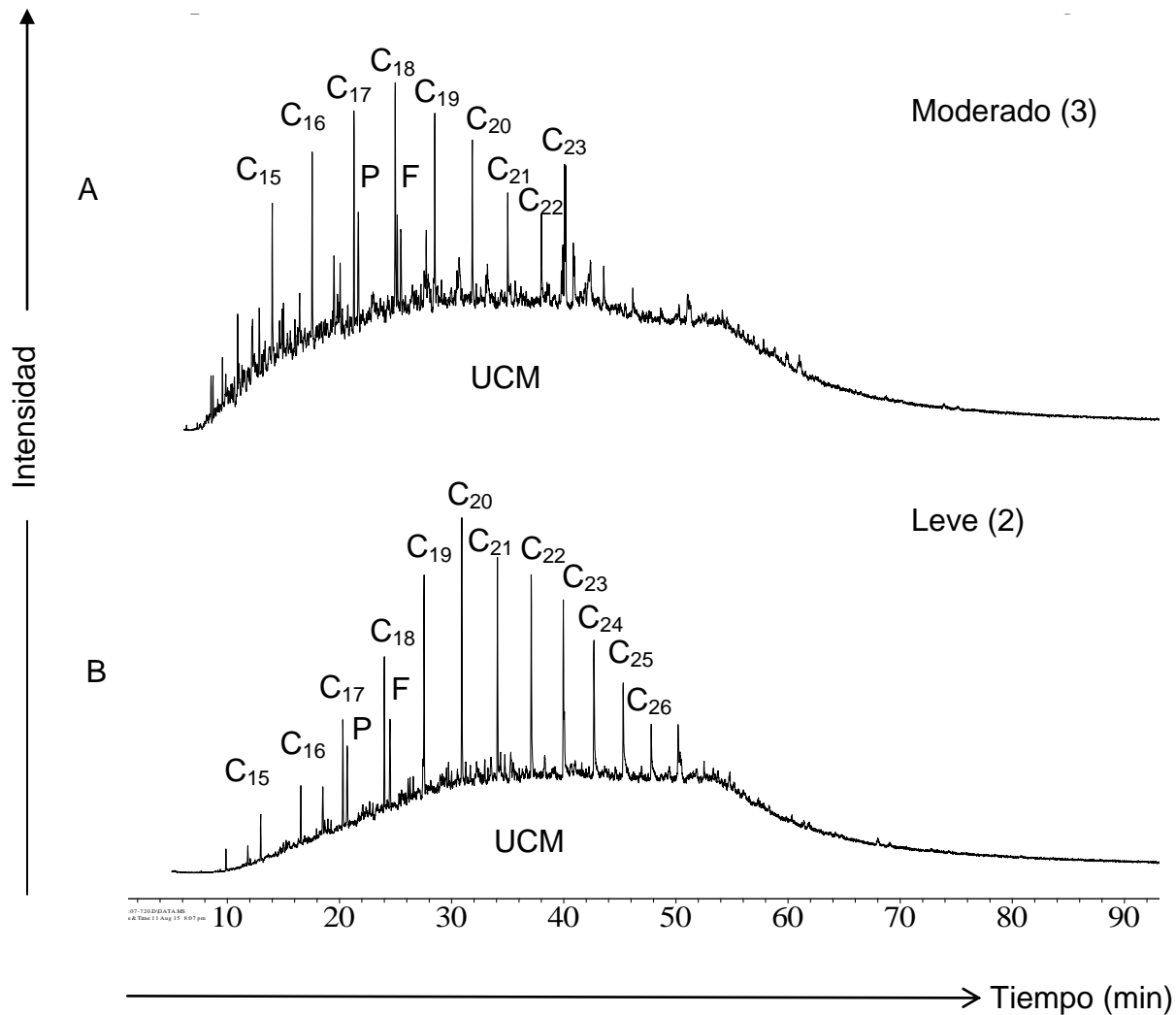


Figura 38. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  99 muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. P: Pristano, F: Fitano

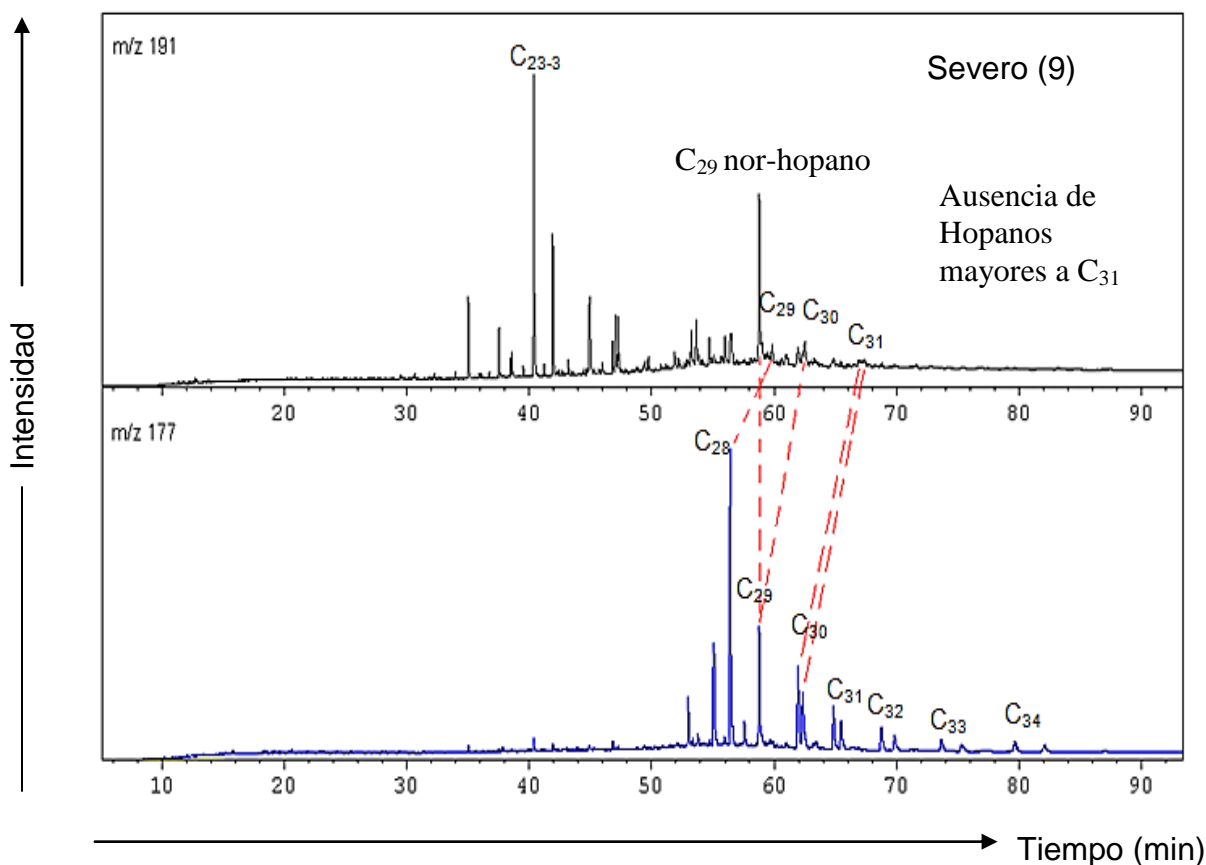


Figura 39. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion  $m/z$  191 y 177 de la muestra a la profundidad 1951 ft (594,7 m) del pozo FN-86. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

### **-Pozo HA-5**

En la figura 40 se presentan los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  99 de las muestras estudiadas para este pozo. En ellos se observan que no hay un levantamiento pronunciado de la línea base, y se distingue la presencia de las señales de *n*-alcanos y los isoprenoides (Sassen, 1980) aunque cabe destacar que para la muestra a 1342 ft (402 m) no se visualizan las señales correspondientes a los *n*-alcanos. Los *n*-alcanos que se distinguen en los cromatogramas van desde  $C_{15}$  hasta  $C_{23}$  como también las señales correspondientes a pristano y fitano. De acuerdo a esto se puede inferir un nivel de alteración *moderado* (3) para las muestras

obtenidas a 1092 ft (332,8 m) y 1222 ft (372,5) según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993); un nivel *fuerte* (4) para la muestra a 1342 ft (402 m) ya que aun se logran observar los isoprenoides acíclicos y un nivel *muy leve* (1) para las muestras obtenidas a las profundidades de 1449 ft (441,7 m) y 1562 ft (476,1m).

En la figura 41 se presenta el cromatograma de masas del ión m/z 191 y 177 de la muestra obtenida a 1092 ft (332,8 m). En ellos se observa la señal del triterpano C<sub>23-3</sub>, con la mayor abundancia, seguido por la señal del C<sub>29</sub> nor-hopano y la ausencia de las señales correspondientes a los homohopanos (C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>). En el cromatograma de masas m/z 177 se pudieron identificar los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados), observándose el desplazamiento del hopano regular C<sub>31</sub> (ya que no se distingue las señales mayores a C<sub>31</sub>) del ión m/z 191 (Cassani y Eglinton, 1991). Mediante la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993) estos crudos pueden clasificarse con un nivel de biodegradación *severo* (9). Cabe destacar que esta tendencia de alteración fue similar para la muestra obtenida a la profundidad de 1562 ft (476,1m) (ver anexo 2).

En la figura 42 se presenta el cromatograma de masas del ión m/z 191 de la muestra obtenida a 1222 ft (372,5 m). Se observa que la señal del triterpano (terpano tricíclico) C<sub>23-3</sub>, tiene la mayor abundancia, seguido por las señales del C<sub>29</sub>-norhopano y C<sub>29</sub> y C<sub>30</sub> hopano, también se identifican las señales correspondientes a la serie de los hopanos homólogos (homohopanos) C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>. En el cromatograma de masas m/z 177 se identificaron los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados) (Cassani y Eglinton, 1991), ubicando a los crudos en cuanto alteración en un nivel de biodegradación *severo* (7) mediante la escala de Wenger *et al.* (2002) y Peters y Moldowan (1993) ya que los terpanos pentacíclicos se encuentran alterados, se tiene la presencia del 25-norhopano (biomarcador característico de la biodegradación) (Peters *et al.*, 2005). Igualmente esta tendencia de alteración se observó en las muestras obtenidas a las profundidades de 1342 ft (402 m) y 1449 ft (441,7 m) (ver anexo 2).

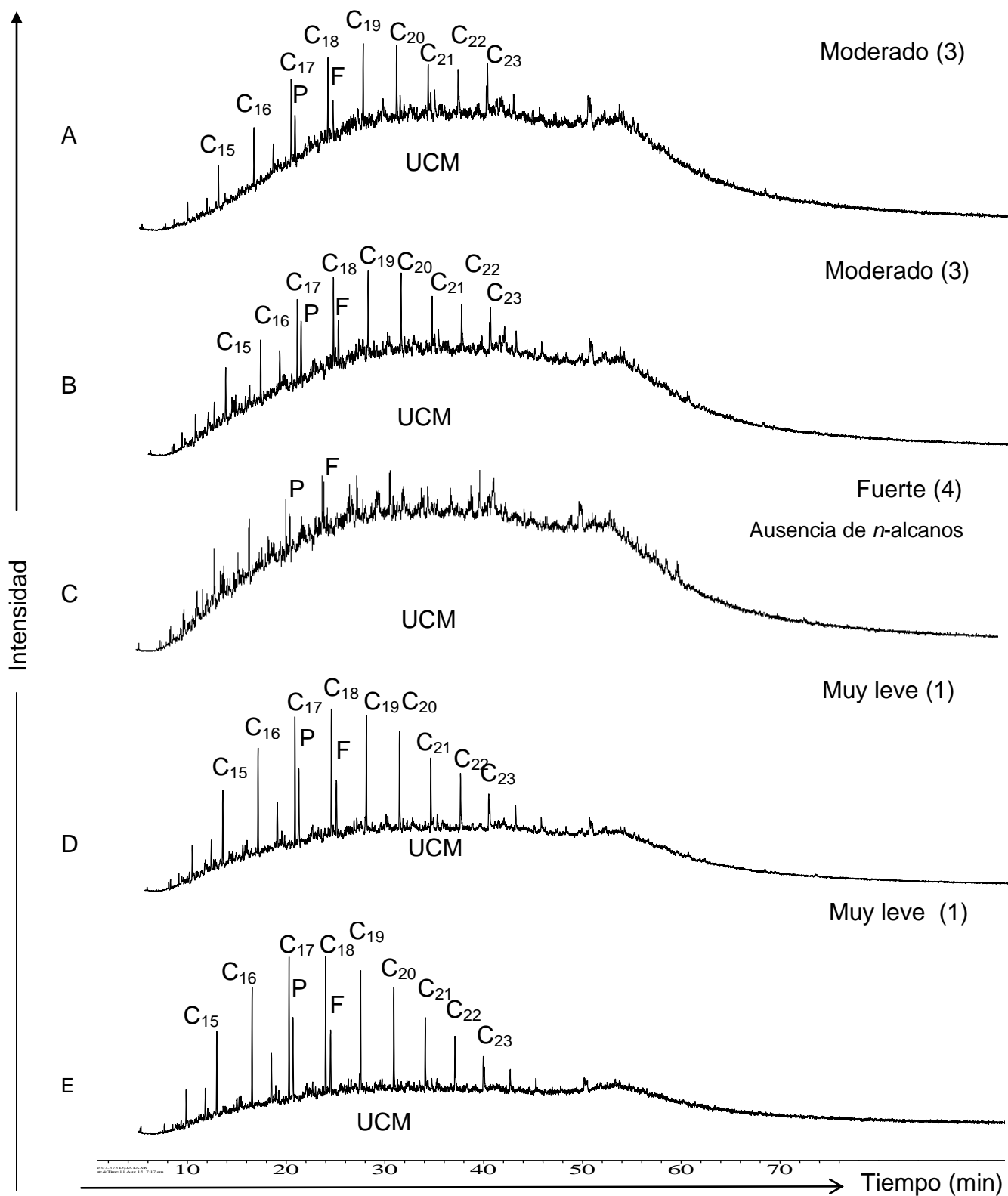


Figura 40. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 99 muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. A.) 1092 ft (332,8 m), B.) 1222 ft (372,5 m), C.) 1342 ft (402 m), D.) 1449 ft (441,7 m), E.) 1562 ft (476,1 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

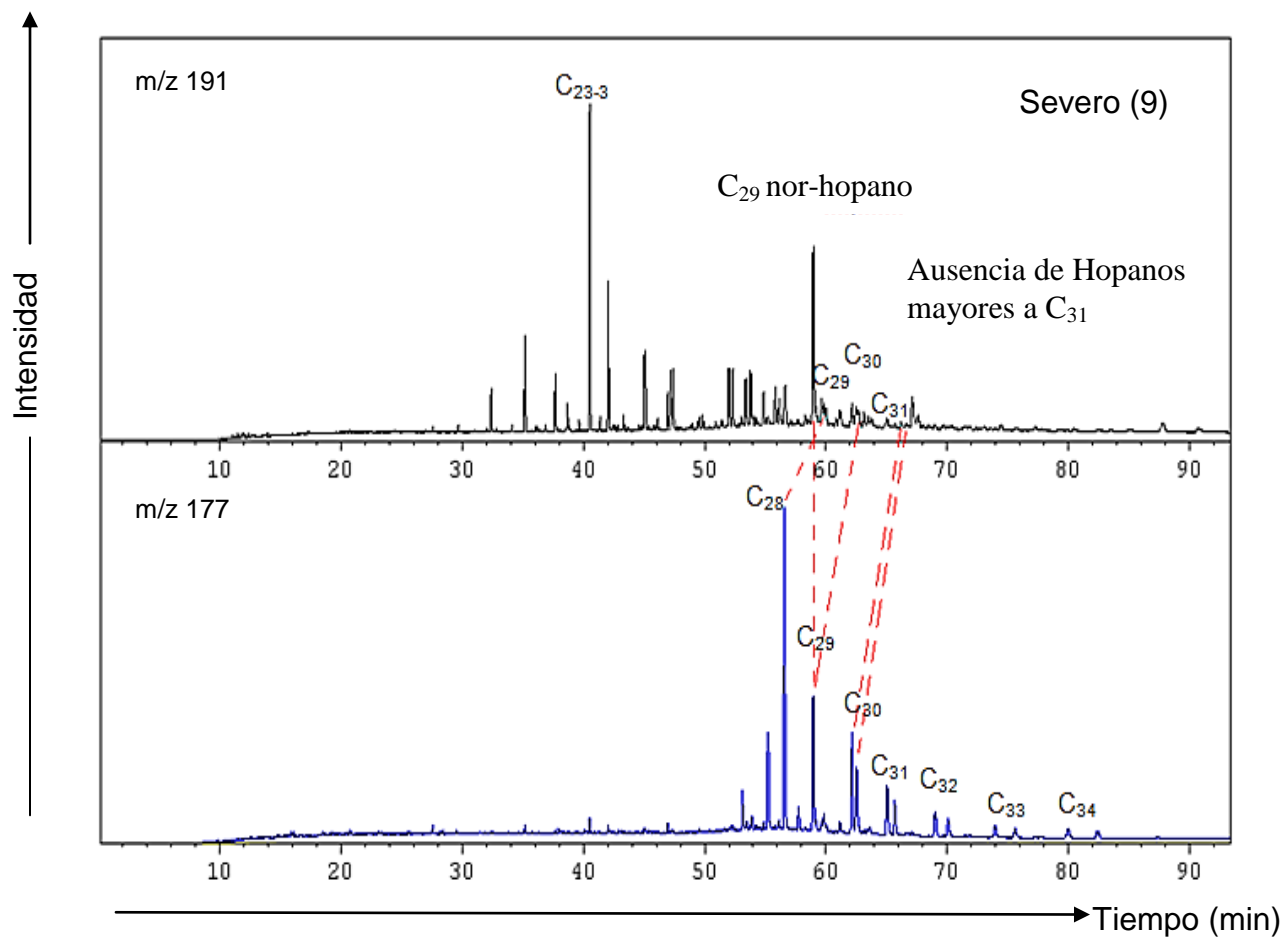


Figura 41. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1092 ft (332,8 m) del pozo HA-5. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

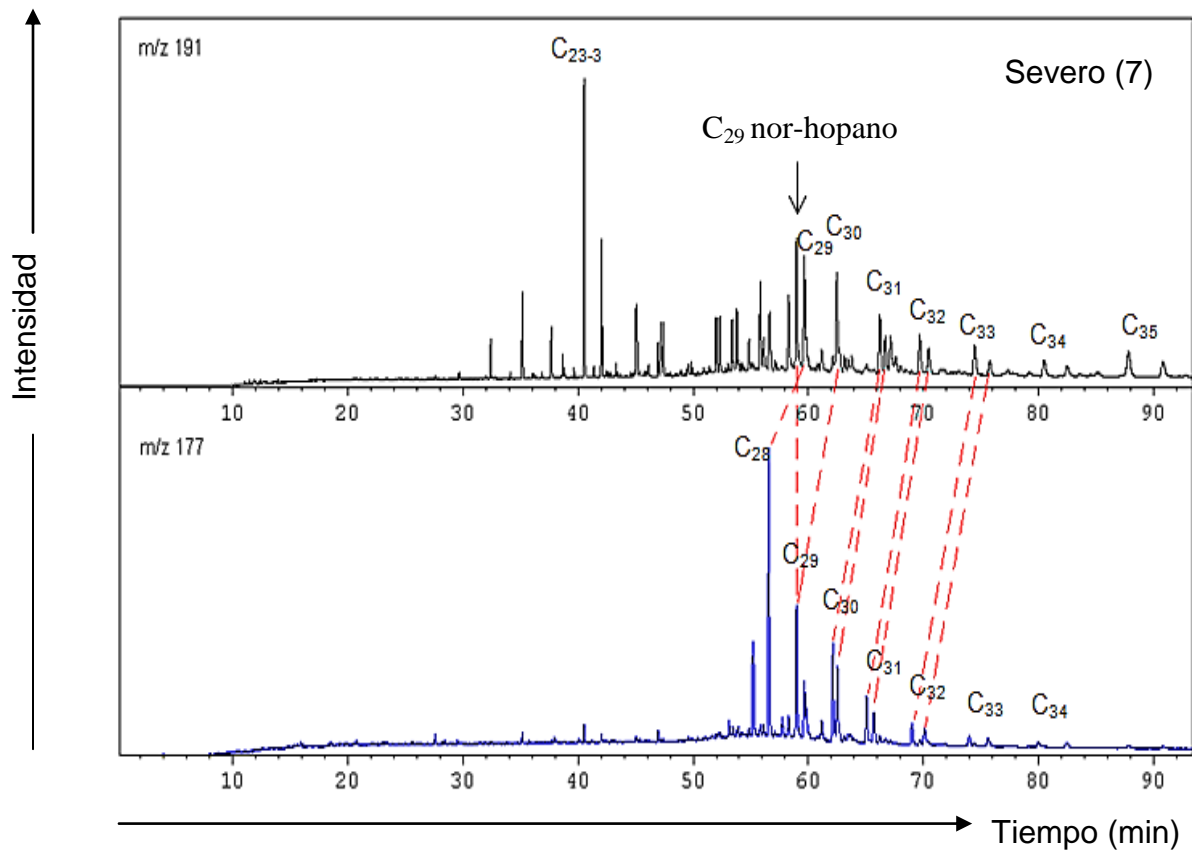


Figura 42. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion  $m/z$  191 y 177 de la muestra a la profundidad 1222 ft (372,5 m) del pozo HA-5. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

### **-Pozo AL-1**

En la figura 43 se presentan los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  99 para las muestras estudiadas en este pozo. En ellos se observa un leve levantamiento de la línea base, y la presencia de las señales de *n*-alcanos y los isoprenoides acíclicos (Sassen, 1980). Los *n*-alcanos se distinguen desde  $C_{15}$  hasta  $C_{23}$ . También se logra observar las señales correspondientes a pristano y fitano. De acuerdo a esto se infirió el nivel de alteración *moderado* (3) de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*,

(2002) y Peters y Moldowan, (1993) para las muestras obtenidas a las tres profundidades de este pozo.

En la figura 44 se presenta el cromatograma de masas del ión  $m/z$  191 y 177 de la muestra a 1103 ft (336,2 m). Se observa la señal del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), con mayor abundancia, seguido por la señal del  $C_{29}$  nor-hopano, y con baja intensidad las señales correspondientes a los homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ). En el cromatograma de masas  $m/z$  177 se identificaron los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados), observándose el desplazamiento de las señales de los hopanos regulares del ión  $m/z$  191 (Cassani y Eglinton, 1991). Mediante la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) clasifica la alteración de este crudo en un nivel *severo* (8). Esta tendencia de alteración se observó en la muestra obtenida a 1288 ft (392,6 m) (ver anexo 2).

Para la muestra obtenida a 1500 ft (457,2 m) (figura 45) se logró observar la señal del triterpano (terpano tricíclico)  $C_{23-3}$ , con mayor abundancia, seguido por las señales del  $C_{29}$  nor-hopano y  $C_{29}$  y  $C_{30}$  hopano, también se identificaron las señales correspondientes a la serie de los hopanos homólogos (homohopanos)  $C_{31}-C_{35}$ . En el cromatograma de masas del ión  $m/z$  177 se identificaron los 25-norhopanos (homohopanos desmetilados) (Cassani y Eglinton, 1991). El nivel de alteración de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) los ubica en un grado *severo* (7).

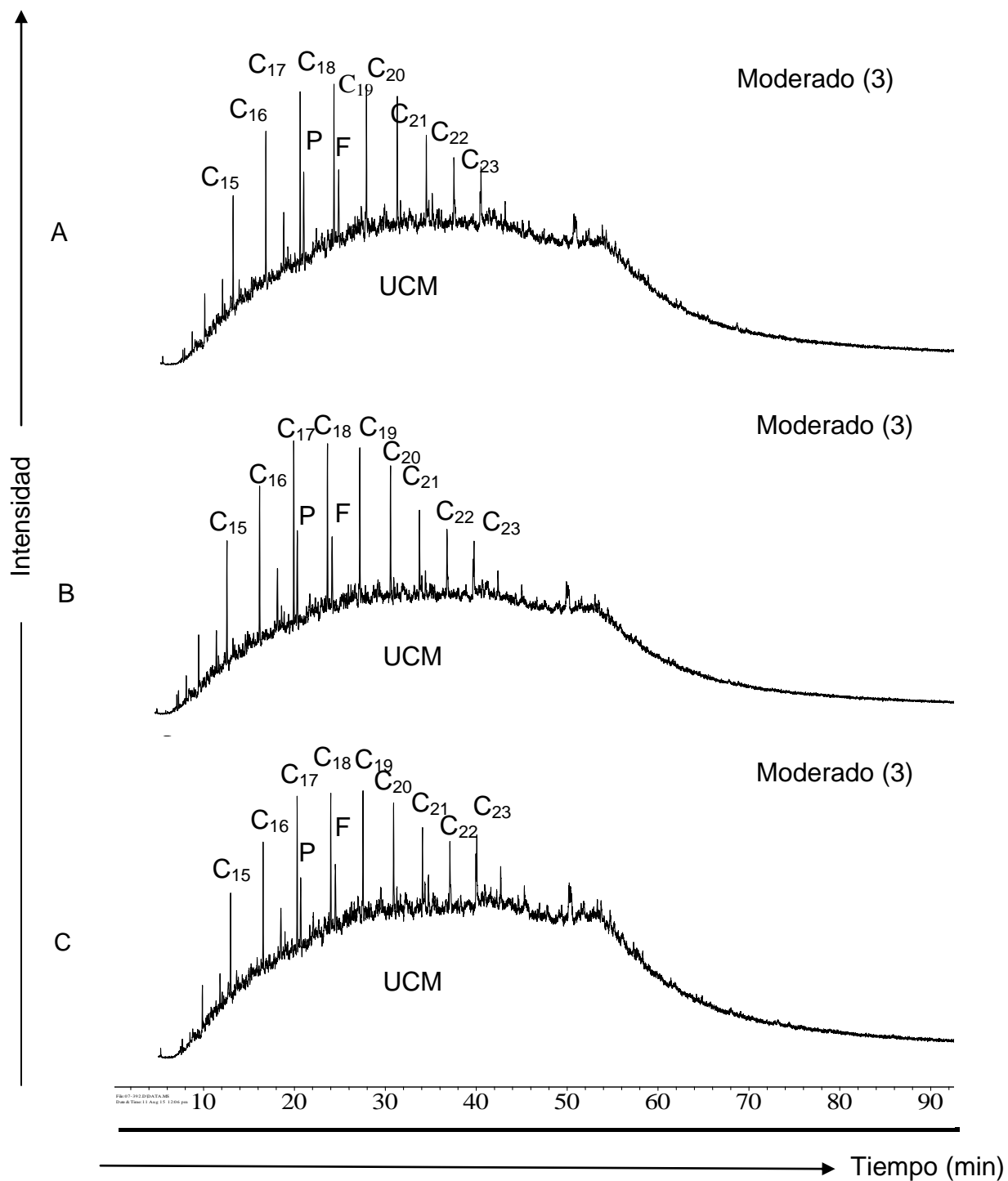


Figura 43. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  99 muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. P: Pristano, F: Fitano

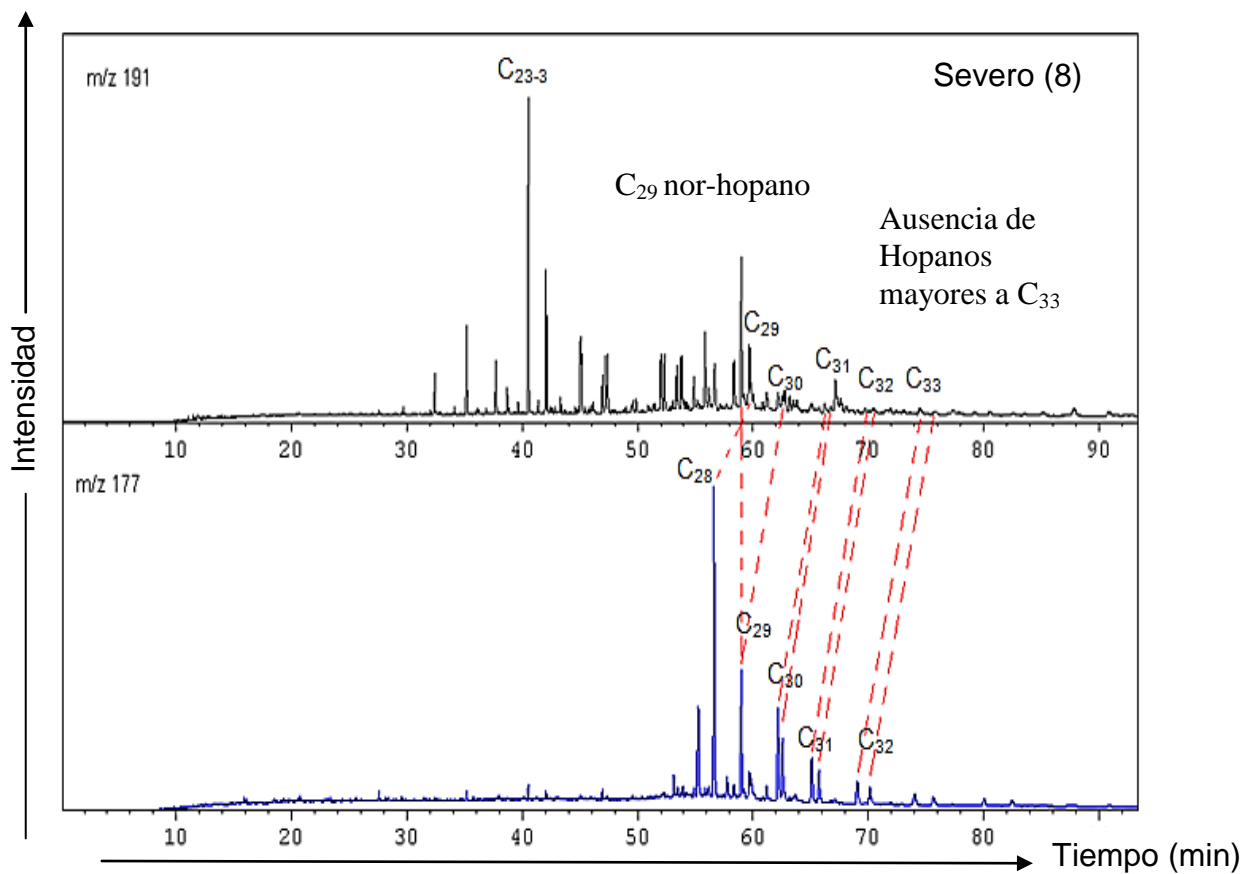


Figura 44. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1103 ft (336,2 m) del pozo AL-1. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

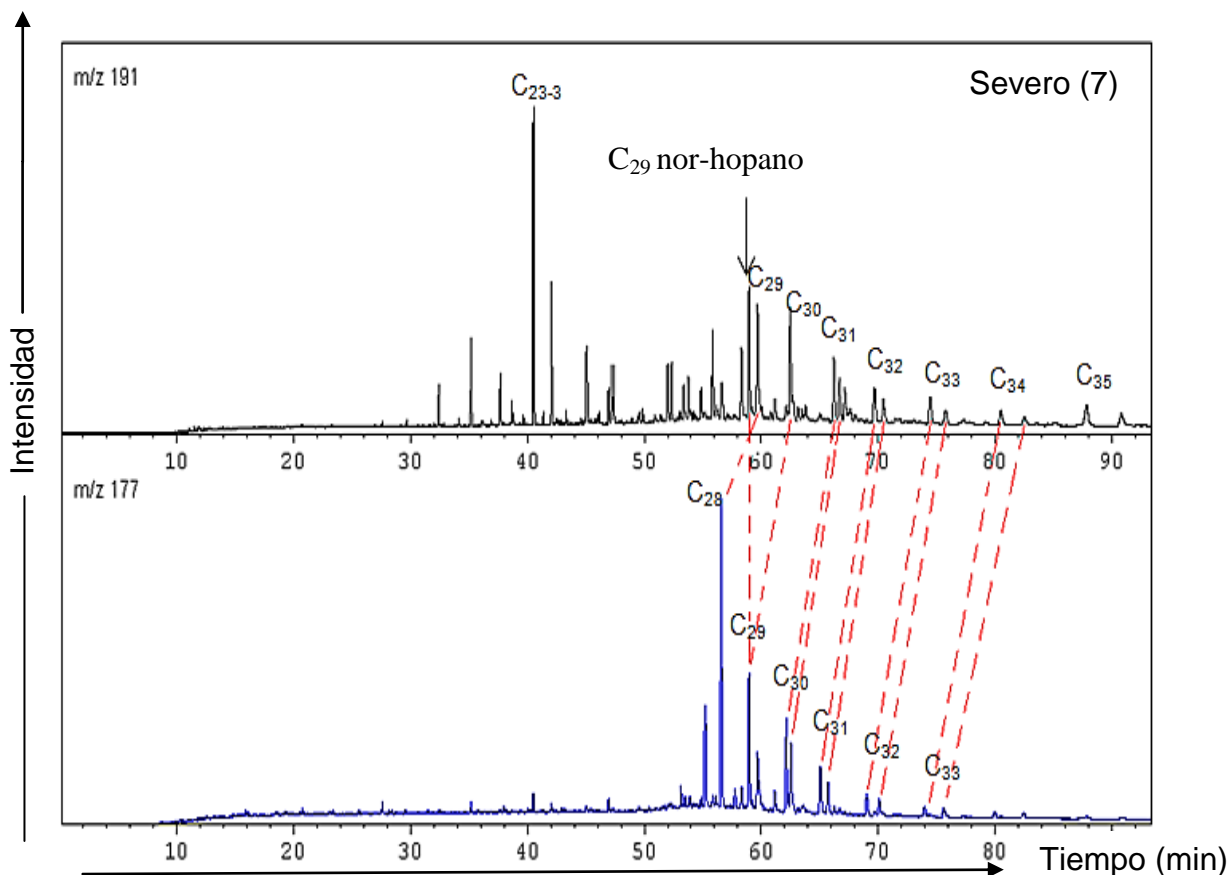


Figura 45. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion  $m/z$  191 y 177 de la muestra a la profundidad 1500 ft (457,2 m) del pozo AL-1. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

### 5.1.2 Análisis de la fracción de hidrocarburos aromáticos

A continuación, se presenta el análisis de los biomarcadores de los hidrocarburos aromáticos por medio de los cromatogramas de masas (iones  $m/z$  178, 184, 192, 198 y 253).

#### **-Pozo FT-1E**

En los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  178+192 se identifican las señales del fenantreno y metilfenantrenos. El fenantreno y sus isómeros metilados son de utilidad en la determinación de la madurez de bitúmenes y crudos, siendo el fenantreno más susceptible a la biodegradación, que sus homólogos metilados (Peters *et al.*, 2005). En la figura 46 se observa como el pico de fenantreno

disminuye de base a tope al igual que los metil fenantrenos, lo que permite deducir que la biodegradación para este pozo, aumenta de base a tope. De acuerdo a la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993) presentan un grado de alteración *fuerte* (5) para la muestra obtenida a 1767 ft (538,6 m), *severo* (7) para la muestra a 1904 ft (580,3 m), *leve* (2) para las muestras obtenidas a las profundidades de 2018 ft (615,1) y 2315 ft (705,6 m) y *muy leve* (1) para la muestra obtenida a 2499 ft (761,7 m).

En los cromatogramas de masas del ión m/z 184+198 se identifican las señales del dibenzotiofeno y los metildibenzotiofenos los cuales son de utilidad en la determinación de madurez, ambiente de sedimentación e inferir la litología de la roca fuente (Peters *et al.*, 2005). El dibenzotiofeno (ion m/z 184) es más susceptible a la biodegradación que sus isómeros metilados (ion m/z 198). En la figura 47 se observa como el pico de dibenzotiofeno y los isómeros metilados aumentan su intensidad con una mayor profundidad. Por lo que se dedujo que la biodegradación para este pozo aumenta de base a tope; siendo el nivel de alteración según las escalas estudiadas de *moderado* (3) para las muestras obtenidas a 1767 ft (538,6 m) y 1904 ft (580,3 m) y *leve* (2), para las muestras obtenidas a 2018ft (615,1 m) 2315 ft (705,6 m) y 2499 ft (761,7 m).

Por último, el análisis del ión m/z 253 permite observar a los esteranos monoaromáticos, en la cual si la madurez térmica ha afectado la muestra ocurre la pérdida de la cadena alifática de los esteranos monoaromáticos de 27, 28 y 29 átomos de carbono para producir esteranos monoaromáticos de 21 y 22 átomos de carbono. De acuerdo a la escala de Peters y Moldowan (1993), la alteración de estos compuestos ocurre en un nivel *severo* (10), no obstante, ninguna de las muestras analizadas presentaron este nivel de alteración. En la figura 48 se observan los esteranos monoaromáticos para este pozo con un nivel de alteración de acuerdo a las escalas de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.*, 2002 de *No biodegradado* (0). El cromatograma de masas (ion m/z 253) de las distintas muestras en estudio se encuentra en el anexo 4 ya que no presentaron diferencias significativas con las de este pozo.

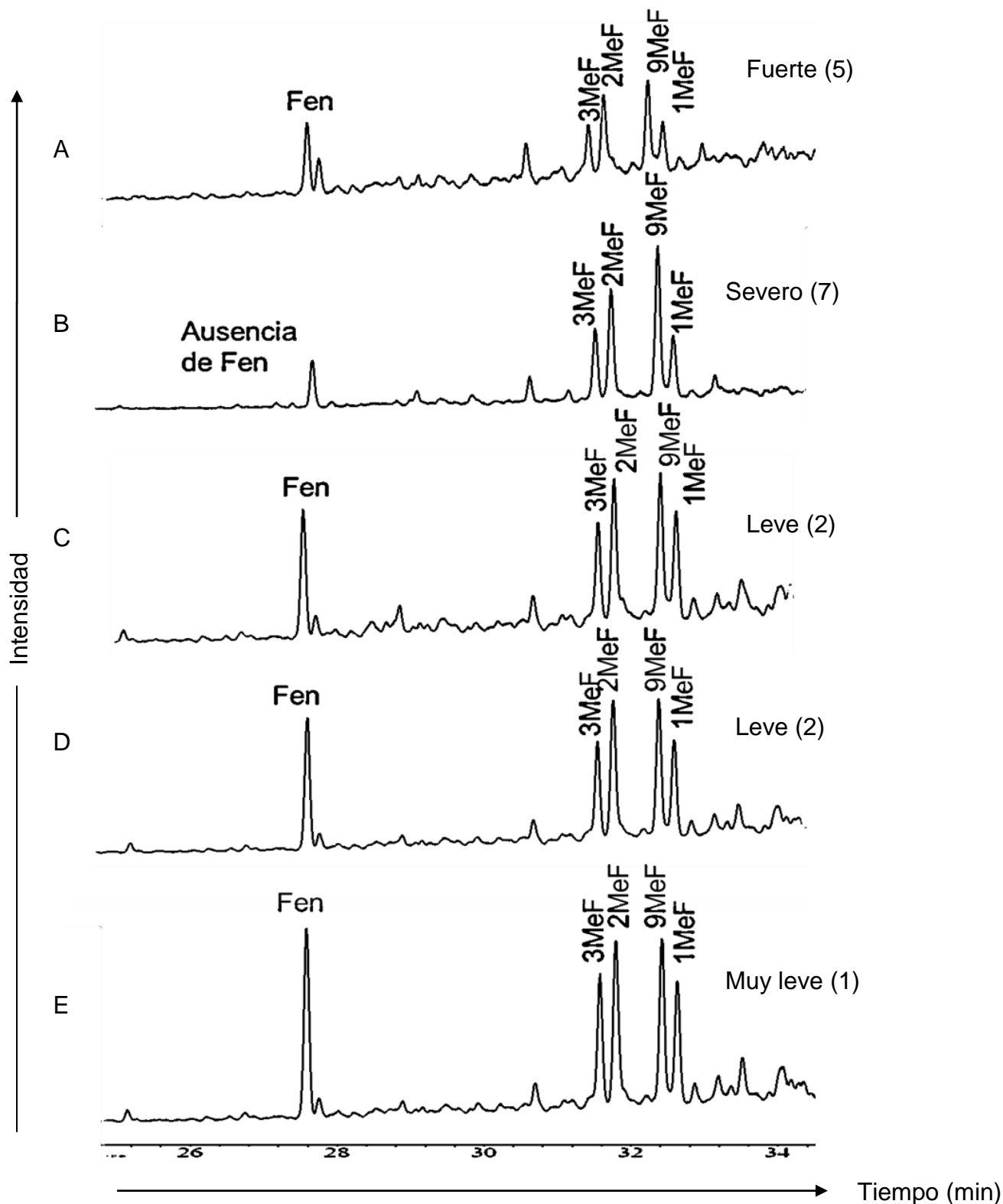


Figura 46. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018ft (615,1 m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. Fen: Fenantreno y MeF: Metilfenantreno

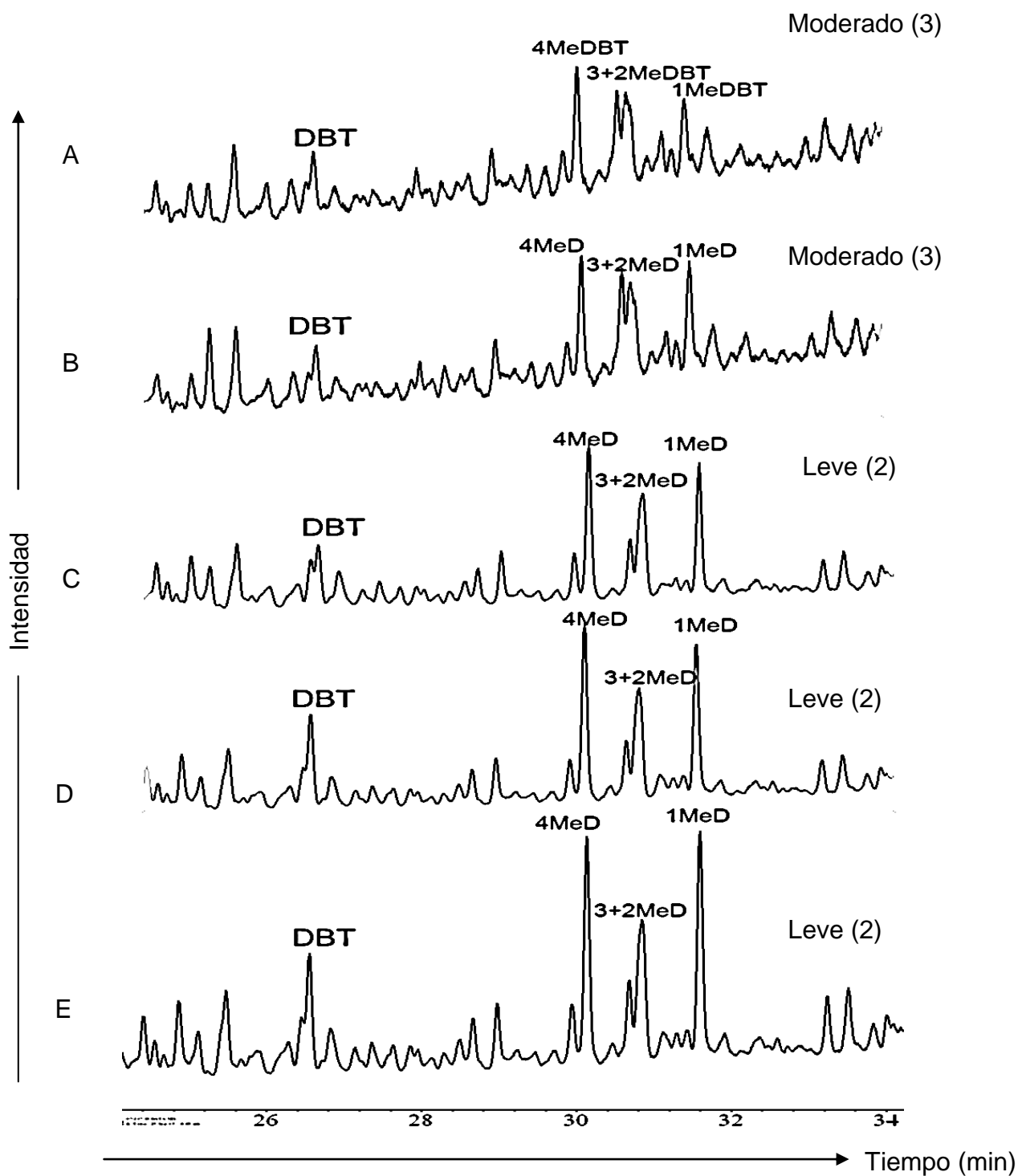
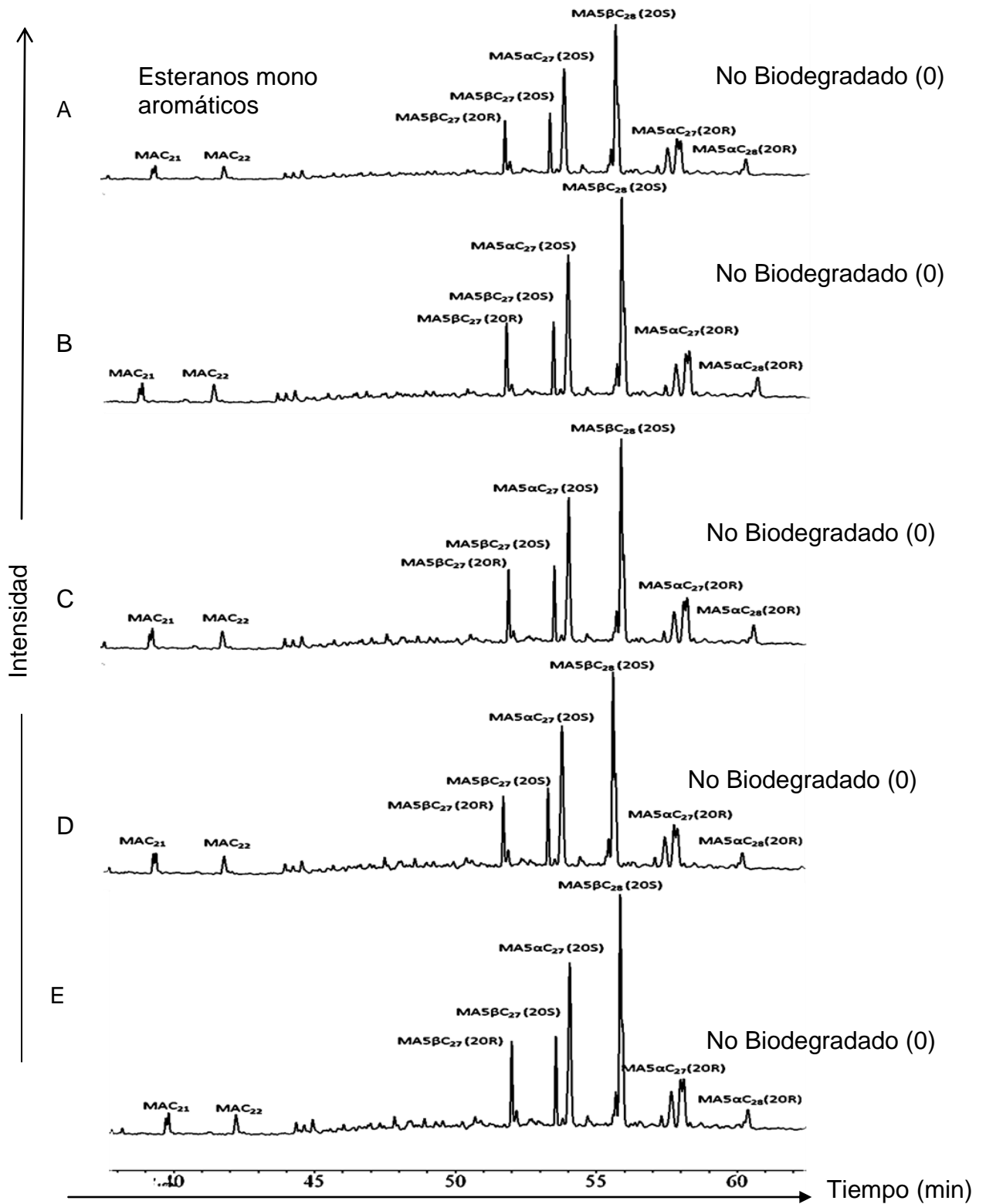


Figura 47. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018ft (615,1 m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. DBT: Dibenzotiofeno y MeD: Metildibenzotiofeno



48. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  253 muestra a diferentes profundidades del pozo FT-1E. A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018 ft (615,1m) D.) 2315 ft (705,6m) E.) 2499 ft (761,7m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. MA: monoaromático y su respectivo nro de átomos de carbono., ejemplo C<sub>21</sub>

### **-Pozo FN-19**

En la figura 49 se presentan los cromatogramas de masas del ión m/z 178+192, en el cual se identifican las señales del fenantreno y metilfenantrenos. En este pozo las muestras presentan la misma tendencia de alteración que la del pozo FT-1E, en donde la muestra de mayor profundidad es la que posee un nivel de alteración menor *muy leve* (1) con respecto a la que se encuentra a una profundidad más somera *severo* (8) de acuerdo a las escalas estudiadas, por lo que se infiere que la biodegradación aumenta de base a tope para este pozo.

En la figura 50 se presentan los cromatogramas de masas del ión m/z 184+198, en el cual se identifican las señales del dibenzotiofeno y los metildibenzotiofenos. Se observa como el pico de dibenzotiofeno está ausente en la muestra a la profundidad más somera (1845 ft (562,4 m)), pero en la muestra a una mayor profundidad si se logra distinguir, al igual que sus isómeros metilados, infiriéndose que esta muestra es la que presenta menor grado de alteración. De acuerdo con la escalas de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) las muestras tienen un grado de alteración de *Leve* (2), para la muestra a 2103 ft (641 m) y *severo* (6 y 8) para las muestras a 1991 ft (606,9 m) y 1845 ft (562,4 m) respectivamente.

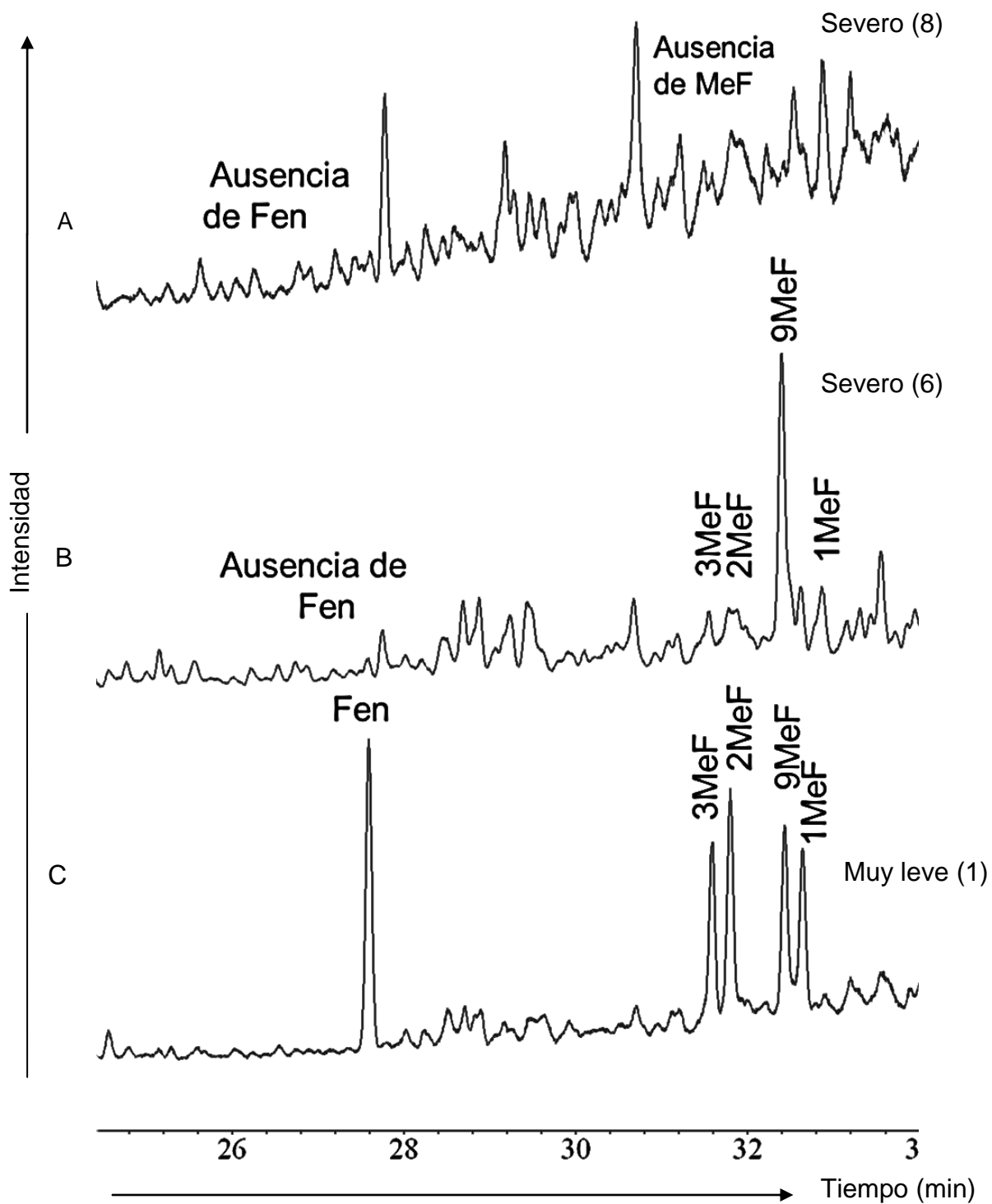


Figura 49. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. A.) 1845 ft (562,4 m) B.) 1991 ft (606,9 m) C.) 2103 ft (641 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. Fen: Fenantreno y MeF: Metilfenantreno

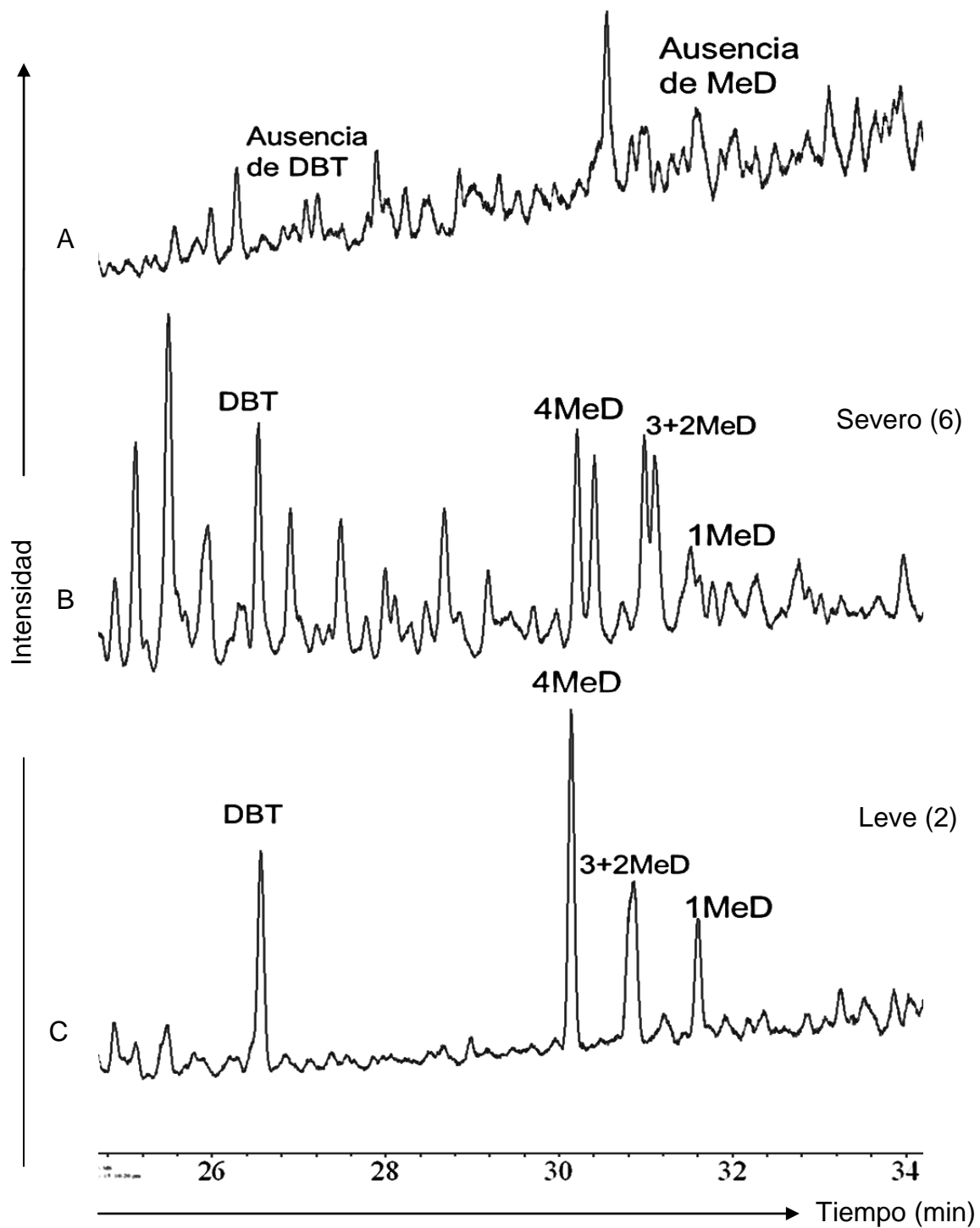


Figura 50. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. A.) 1845 ft (562,4 m) B.) 1991 ft (606,9 m) C.) 2103 ft (641 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. DBT: Dibenzotiofeno y MeD: Metildibenzotiofeno

### **-Pozo FN-86**

En la figura 51 se presenta el análisis de los cromatogramas de masas del ion  $m/z$  178+192 para este pozo. El pico de fenantreno tiene poca intensidad en ambas muestras, y en cuanto a los metilfenantrenos, estos están ausentes en la muestra de mayor profundidad, siendo esta ultima la que posee mayor grado de alteración. De acuerdo con las escalas estudiadas el nivel de biodegradación es de *severo* (6) para la muestra obtenida a 2141 ft (652,6 m), mientras que muestra a 1991 ft (594,7 m) es de *fuerte* (4).

En la figura 52 se presentan los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  184+198, donde en la muestra más somera (1951 ft 594,7 m)) se distinguen levemente la señal del dibenzotiofeno y sus isómeros metilados, estableciendo un grado de alteración de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993) de *severo* (6). En la muestra obtenida a la profundidad 2141 ft (652,6 m) no se identifica las señales del dibenzotiofeno y los metildibentiofenos por lo que se infirió que el nivel de biodegradación para esta muestra es de *severo* (8)

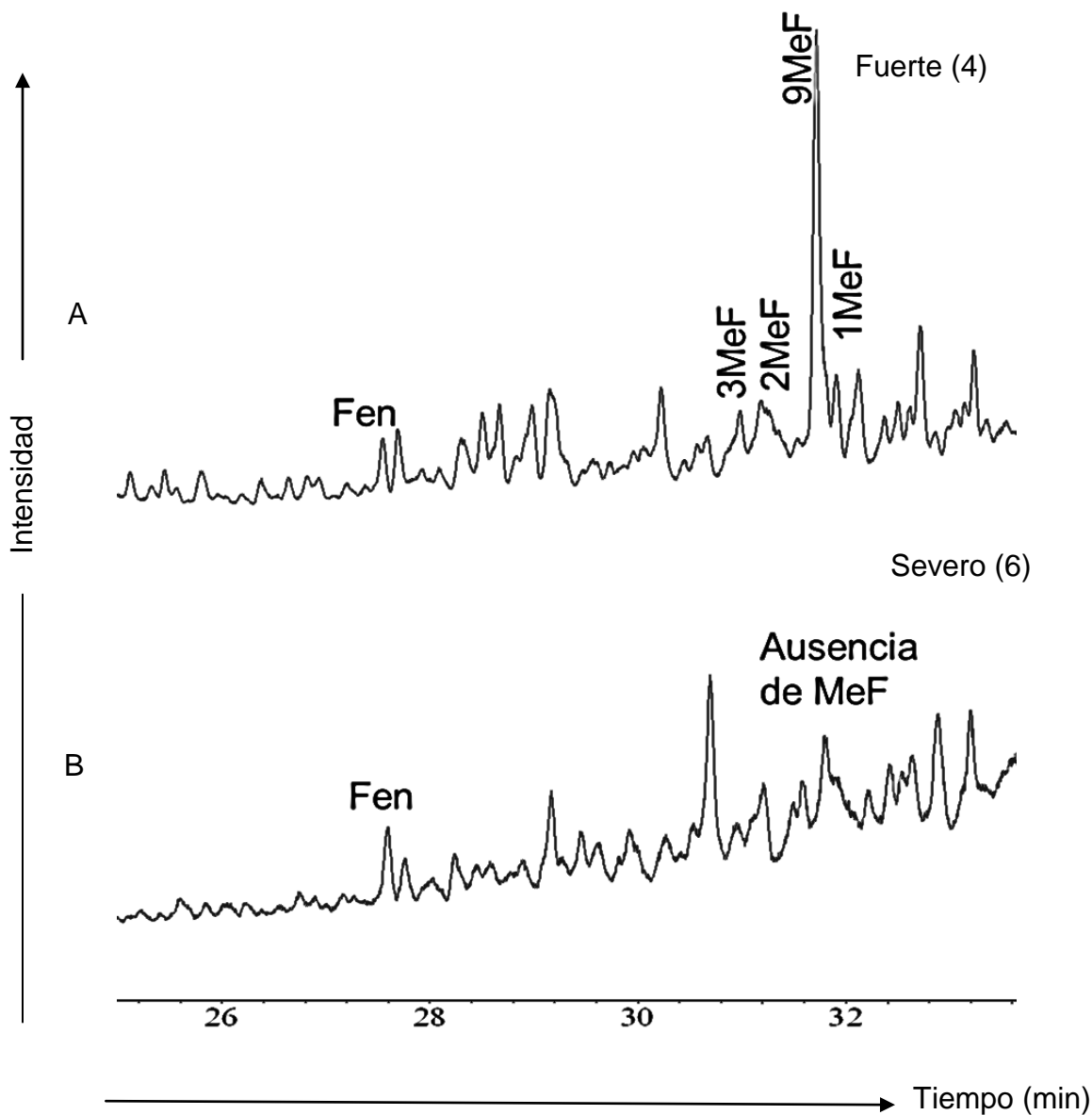


Figura 51. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. Fen: Fenantreno y MeF: Metilfenantreno

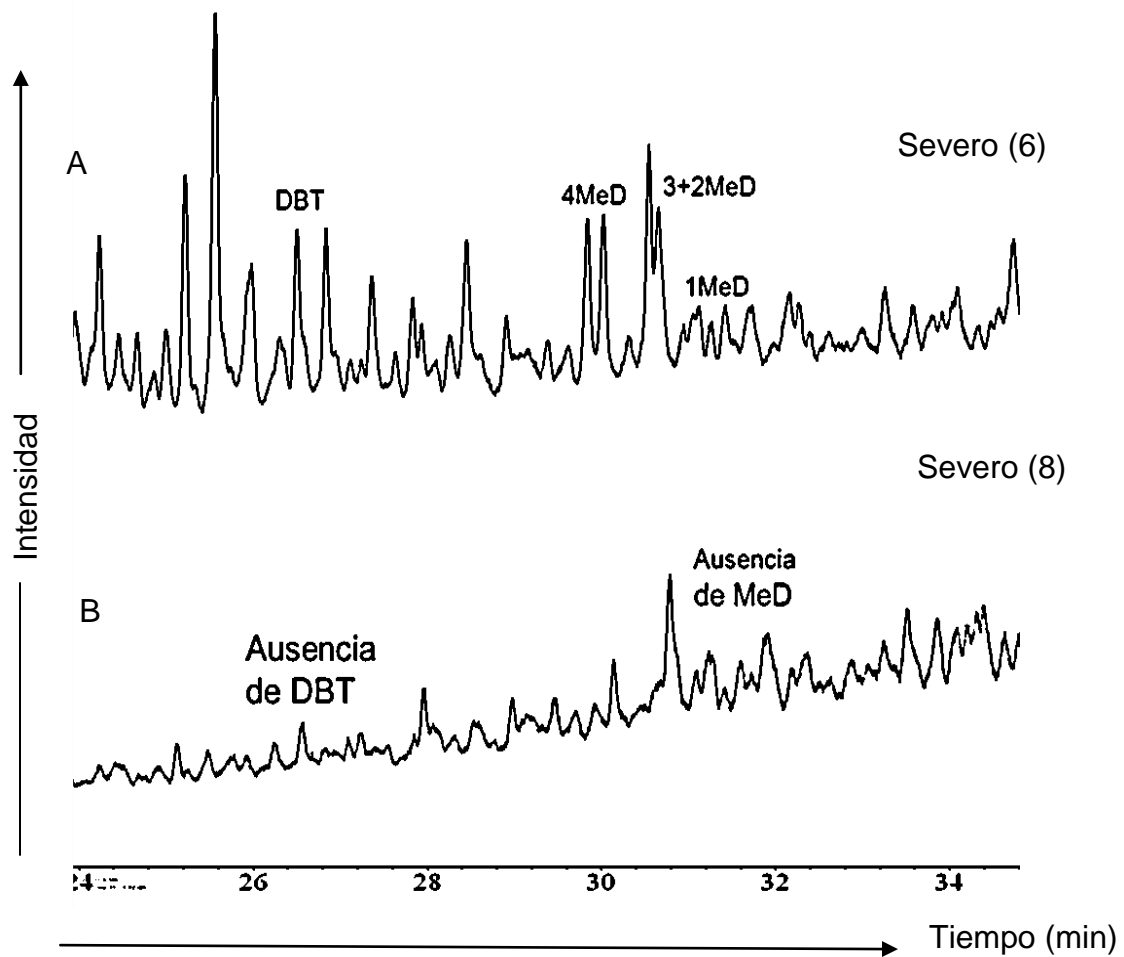


Figura 52. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. DBT: Dibenzotiofeno y MeD: Metildibenzotiofeno

### **-Pozo HA-5**

En la figura 53 se presentan los cromatogramas del ión masas  $m/z$  178+192, en el cual en las tres primeras muestras obtenidas a las profundidades de 1092 ft (332,8 m), 1222 ft (372,5 m) y 1342 ft (402 m) no se logró identificar las señales del fenantreno y metilfenantrenos por lo que se infirió que estas muestras de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993) tienen un nivel de biodegradación *severo* (8). En las otras dos muestras de mayor profundidad, se distinguió una leve intensidad del fenantreno, por lo que se estableció de acuerdo con las escalas estudiadas, un nivel de alteración *severo* (6) para las muestras a 1449 ft (441,7 m) y un nivel *fuerte* (4) para la muestra a 1562 ft (476,1 m) ya que en esta última se logró identificar la señal del fenantreno con sus isómeros metilados.

En la figura 54 se presentan los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  184+198 con tendencia similar en cuanto alteración a los cromatogramas del ión  $m/z$  178+192 estudiados para este pozo. No fueron identificados las señales del dibenzotiofeno y los metildibentiofenos (exceptuando en la última muestra donde se logró distinguir los isómeros metilados) por lo que se dedujo que la biodegradación para las muestras de este pozo aumenta de base a tope, siendo el nivel de alteración *severo* (8) para las dos muestras más someras de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) y un nivel *severo* (7) para la muestra a una mayor profundidad (1562 ft (476,1 m)).

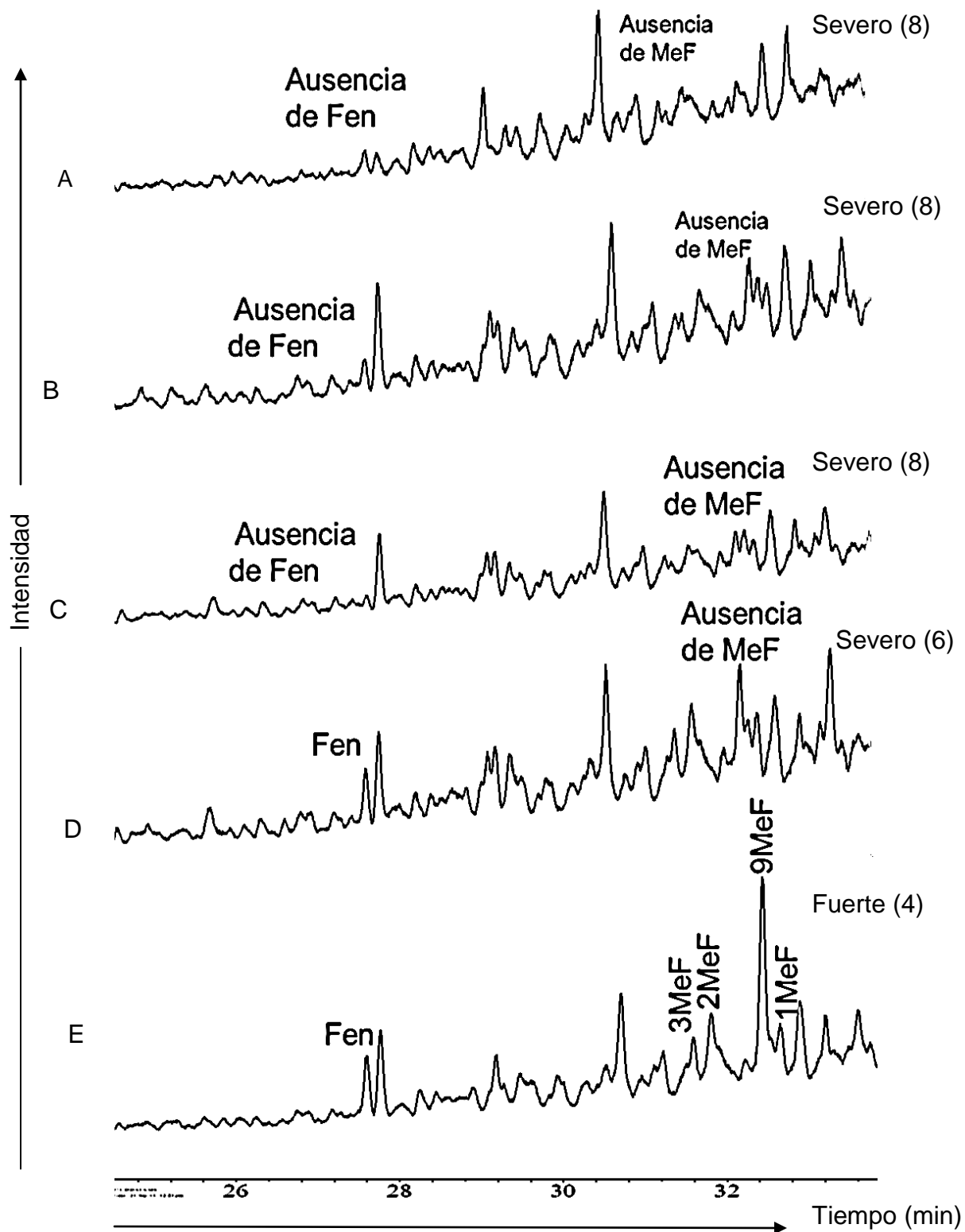


Figura 53. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. A.) 1092 ft (332,8 m) B.) 1222 ft (372,5 m) C.) 1342 ft (402 m) D.) 1449 ft (441,7 m) E.) 1562 ft (476,1 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. Fen: Fenantreno y MeF: Metilfenantreno

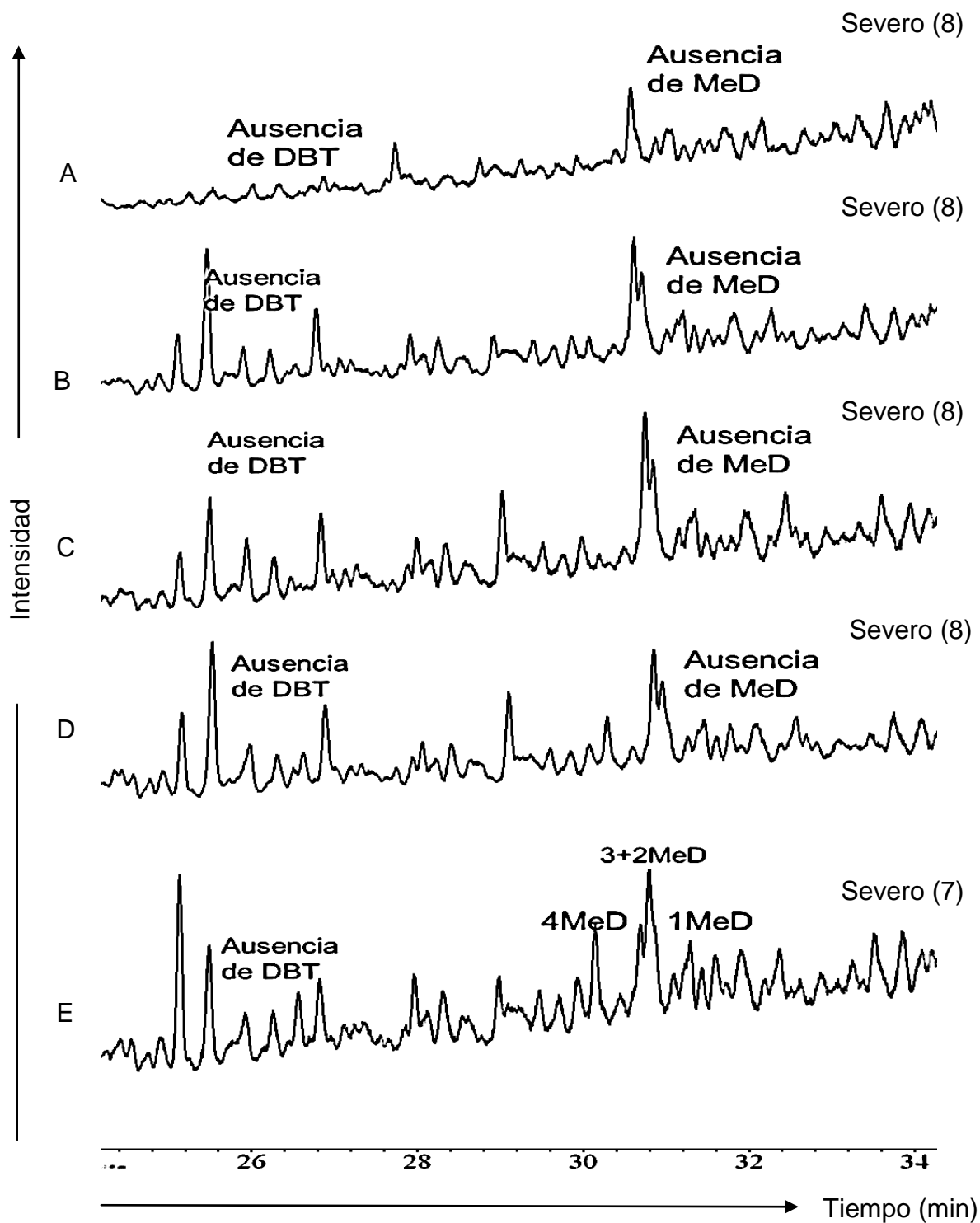


Figura 54. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 y 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. A.) 1092 ft (332,8 m) B.) 1222 ft (372,5 m) C.) 1342 ft (402 m) D.) 1449 ft (441,7 m) E.) 1562 ft (476,1 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. DBT: Dibenzotiofeno y MeD: Metildibenzotiofeno

### **-Pozo AL-1**

En la figura 55 se presenta el análisis de los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  178+192 en el cual se logro identificar las señales del fenantreno en todas las muestras con poca intensidad. Las señales de los isómeros metilados (metilfenantrenos), se distinguen en la muestra de mayor profundidad (1500 ft (457,2 m)), por lo que la alteración de las muestras en este pozo pareciera aumentar de base a tope. De acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) se clasifican según su grado de alteración en un nivel *fuerte* (5) para las muestras a 1103 ft (336,2 m) y 1288 ft (392,6 m) y un nivel de alteración de *fuerte* (4) para la muestra obtenida a una mayor profundidad (1500 ft (457,2 m)).

En la figura 56 se presentan los cromatogramas de masas del ión  $m/z$  184+198 en el cual las señales del dibenzotiofeno y los metildibentiofenos están muy alteradas (exceptuando en la muestra más profunda que aún se pueden identificar los isómeros metilados). Al igual que la tendencia de alteración del cromatograma anterior (ión  $m/z$  178+192) se puede deducir que la biodegradación para estas muestras aumentan de base a tope, con un grado de alteración de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993) de *severo* (8) para las muestras a 1103 ft (336,2 m) y 1288 ft (392,6 m) y un nivel *severo* (7) a la muestra a 1500 ft (457,2 m) ya que aun pueden distinguirse los isómeros metilados.

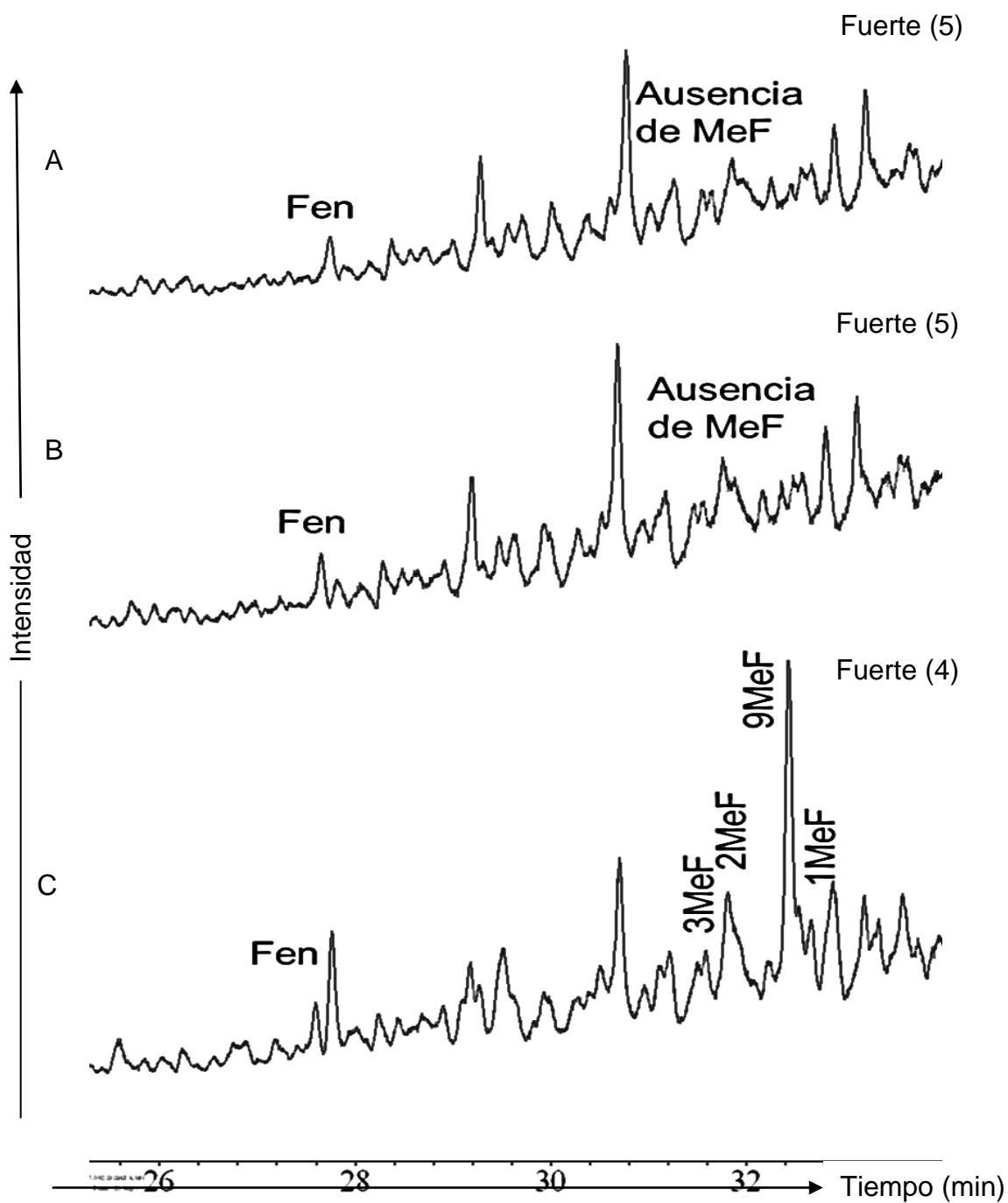


Figura 55. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1 A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. Fen: Fenantreno y MeF: Metilfenantreno

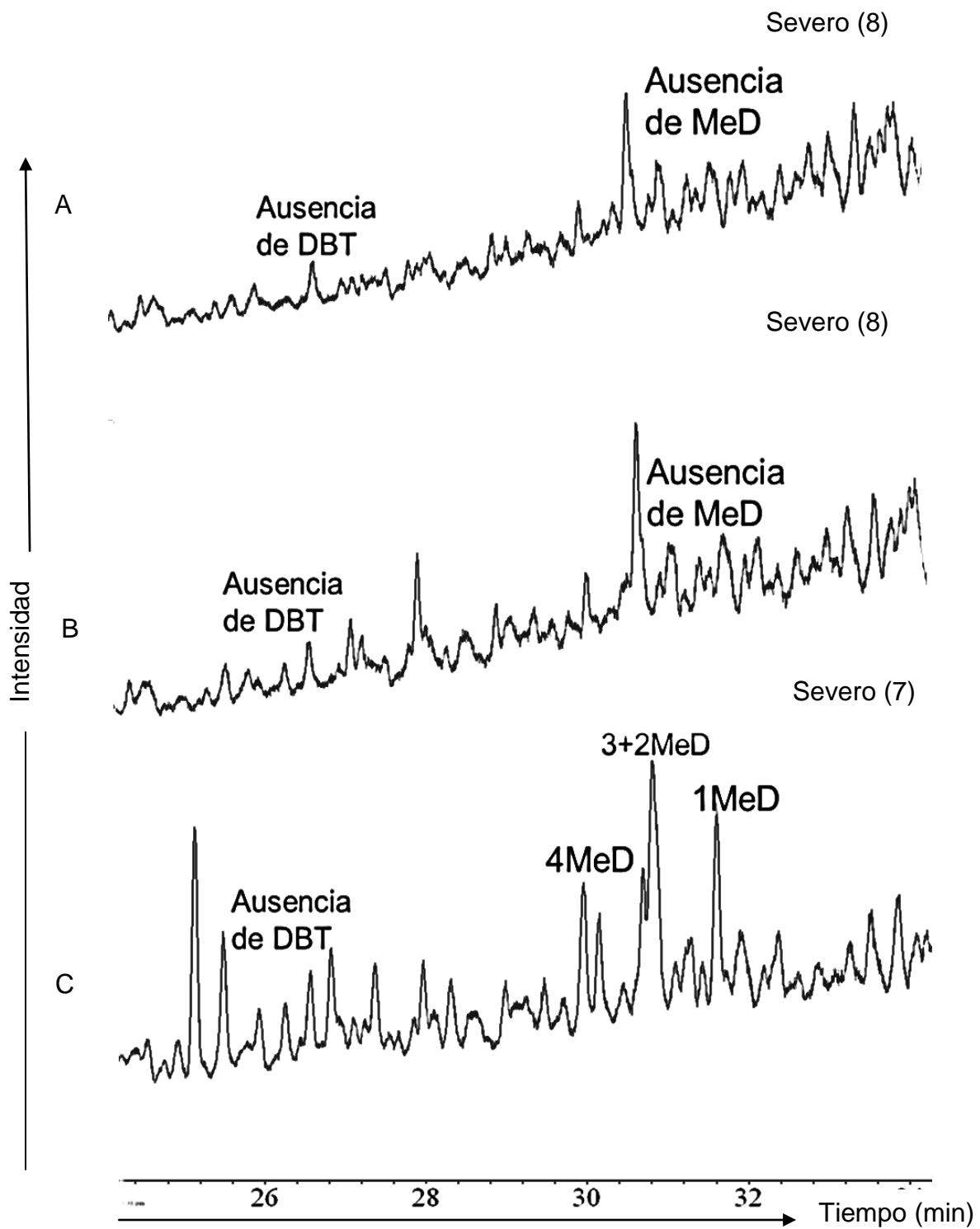


Figura 56. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178 y 192 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1 A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis. DBT: Dibenzotiofeno y MeD: Metildibenzotiofeno

## RESUMEN DE LOS RESULTADOS

Escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan, (1993)

En la tabla 5 se resumen los valores de biodegradación de las muestras en estudio de acuerdo a la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993). Cabe destacar que en la literatura se conoce que la biodegradación microbiana afecta significativamente la composición molecular y las propiedades físicas del crudo, disminuyendo la cantidad de compuestos de baja masa molecular presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, y un aumento de la fracción polar (fracción asfáltica). Estos cambios ocurren debido a la remoción casi secuencial y sistemática de los compuestos presentes en el crudo, comenzando por los hidrocarburos más ligeros ( $C_6$  a  $C_{15}$ ) hasta aquellos más resistentes al ataque microbiano. No obstante esto no es lo que sucede con las muestras que fueron analizadas ya que algunas tienden a contener compuestos, que de acuerdo a la escala de Wenger *et al.*, (2002), y Peters y Moldowan, (1993) debieron ser removidos.

La presencia de compuestos aromáticos que manifiestan alteración, indica que lo que pudo haber predominado, fue el flujo del crudo que se encuentra altamente biodegradado, por lo que para darle un valor general de nivel de biodegradación a las muestras, se omitieron la presencia de los hidrocarburos más ligeros (como los *n*-alcanos), que provenían del otro crudo menos biodegradado, tomándose para la asignación del nivel, aquellos compuestos que fueron más alterados. En la tabla 4 para el nivel total de alteración solo se considero los compuestos esteranos (ion  $m/z$  217) y los hopanos regulares y hopanos desmetilados (ion  $m/z$  191 y 177).

En la figura 57 se presenta el nivel de biodegradación de la escala de Peters y Moldowan (1993) en relación con la profundidad, recalando que las líneas perpendiculares significan límites entre las formaciones. En ellos se observaron que las muestras de crudo obtenidas a profundidades más someras de los pozos FT-1E, HA-5 y AL-1 son las que presentaron un mayor nivel de biodegradación en comparación con las muestras a mayor profundidad. Aunque cabe destacar que para el pozo HA-5

no hay una tendencia clara en cuanto al nivel de la biodegradación de las muestras con el aumento de la profundidad. Por último el pozo FN-19 y el pozo FN-86 se observa que las muestras analizadas en los respectivos pozos poseen todas el mismo nivel de alteración de acuerdo a las escalas estudiadas.

## **5.2 Determinación del nivel de biodegradación escala de MANCO**

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos del análisis de biodegradación por medio de la escala de MANCO (en el anexo 5 están los cromatogramas de masas de los vectores de MANCO analizados para esta escala).

Tabla 5. Resumen del nivel de biodegradación de los pozos en estudio  
(Escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993)).

Pozo	Profundidad ft	Ion m/z					253	Nivel Total
		99	178+192	184+198	217	191+177		
FT-1E	1767	Fuerte (5)	Fuerte (5)	Moderado (3)	Severo (7)	Severo (8)	No biodegrado(0)	Severo (8)
	1904	Fuerte (5)	Severo (7)	Moderado (3)	Severo (7)	Severo (8)	No biodegrado(0)	Severo (8)
	2018	Fuerte (5)	Leve (2)	Leve (2)	Severo (7)	Severo (6)	No biodegrado(0)	Severo (6)
	2315	Fuerte (5)	Leve (2)	Leve (2)	Severo (7)	Fuerte (5)	No biodegrado(0)	Fuerte (5)
	2499	Fuerte (5)	Muy leve (1)	Leve (2)	Severo (7)	Fuerte (5)	No biodegrado(0)	Fuerte (5)
FN-19	1845	Fuerte (5)	Severo (8)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (6)	No biodegrado(0)	Severo (6)
	1991	Moderado (3)	Severo (6)	Severo (6)	Severo (7)	Severo (6)	No biodegrado(0)	Severo (6)
	2103	No biodegradado (0)	Muy leve (1)	Leve (2)	Severo (7)	Severo (6)	No biodegrado(0)	Severo (6)
FN-86	1951	Moderado (3)	Fuerte (4)	Severo (6)	Severo (7)	Severo (9)	No biodegrado(0)	Severo (9)
	2141	Leve (2)	Severo (6)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (9)	No biodegrado(0)	Severo (9)
HA-5	1092	Moderado (3)	Severo (8)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (9)	No biodegrado(0)	Severo (9)
	1222	Moderado (3)	Severo (8)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (7)	No biodegrado(0)	Severo (7)
	1342	Fuerte (4)	Severo (8)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (6)	No biodegrado(0)	Severo (6)
	1449	Muy leve (1)	Severo (6)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (6)	No biodegrado(0)	Severo (6)
	1562	Muy leve (1)	Fuerte (4)	Severo (7)	Severo (7)	Severo (8)	No biodegrado(0)	Severo (8)
AL-1	1103	Moderado (3)	Fuerte (5)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (8)	No biodegrado(0)	Severo (8)
	1288	Moderado (3)	Fuerte (5)	Severo (8)	Severo (7)	Severo (8)	No biodegrado(0)	Severo (8)
	1500	Moderado (3)	Fuerte (4)	Severo (7)	Severo (7)	Severo (7)	No biodegrado(0)	Severo (7)

W

E

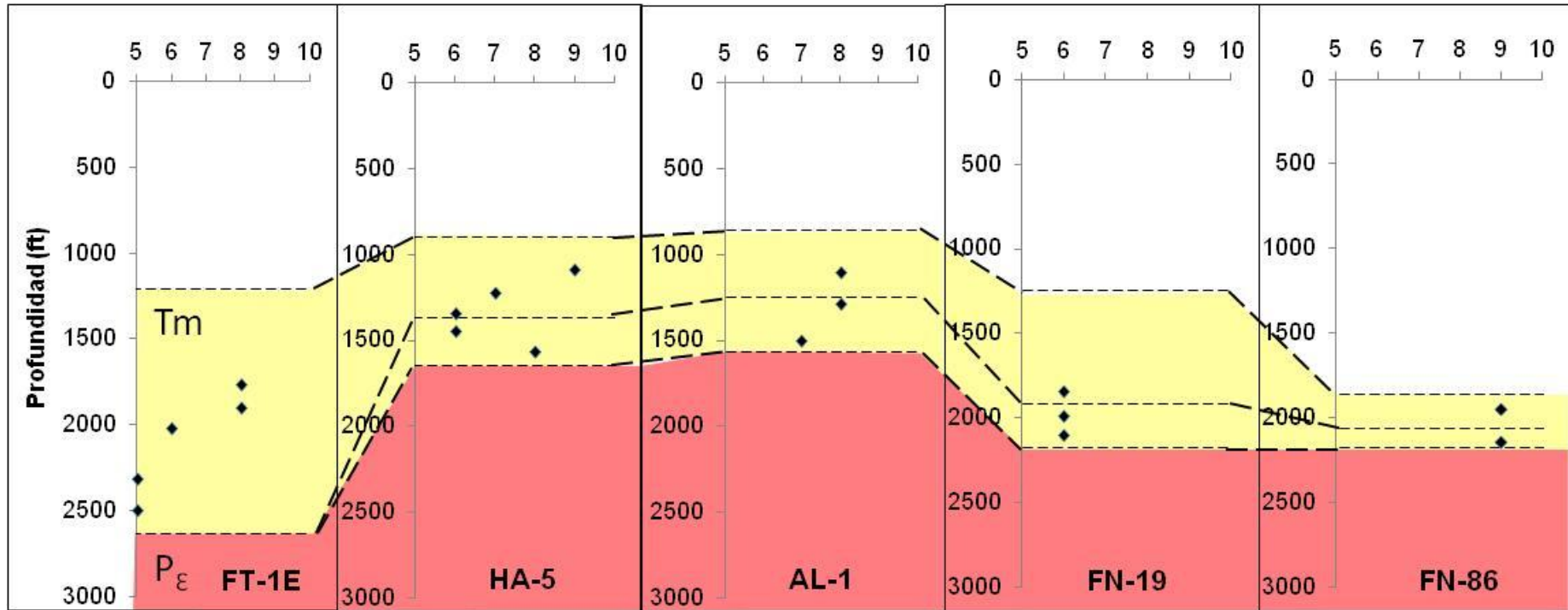


Figura 57. Valor del nivel de biodegradación de acuerdo a la escala Peters y Moldowan, (1993) vs la profundidad de los pozos. Edades de las formaciones P<sub>ε</sub>: Precámbrico, Basamento ígneo metamórfico; Tm: Terciario superior, Mioceno.

Tabla 6. Compuestos y clases utilizadas para la escala de MANCO.

pozo	profundidad ft	105	128+142	156	170	198	184	178+192+206	217	Numero MN1	Numero MN2
FT-1E	1767	4	4	4	4	2	4	3	4	373749	996,57
	1904	4	4	3	4	1	4	3	4	373099	996,44
	2018	2	4	3	3	0	4	1	3	262972	969,30
	2315	2	4	3	3	0	2	1	3	256722	967,43
	2499	2	4	3	3	0	3	1	3	259847	968,37
AL-1	1103	4	4	3	3	4	4	4	4	390474	999,97
	1288	4	4	3	3	3	4	4	4	389849	999,85
	1500	4	4	3	4	1	3	3	4	369974	995,79
HA-5	1092	4	4	4	4	4	4	4	4	390624	1000,00
	1222	4	4	4	4	3	2	3	4	368124	995,40
	1342	4	4	4	4	3	3	3	4	371249	996,05
	1449	4	4	2	2	3	2	3	4	367824	995,33
	1562	4	4	2	2	3	3	3	4	370949	995,99
FN-86	1951	1	4	1	2	2	1	3	4	364046	994,53
	2141	4	4	2	1	3	4	4	4	389574	999,79
FN-19	1845	4	4	3	4	4	4	4	4	390599	999,99
	1991	4	4	2	3	2	4	3	3	295449	978,33
	2103	0	1	0	0	0	0	0	3	234380	960,37

## RESUMEN DE LOS RESULTADOS

Escala de MANCO de Larter *et al.*, (2012)

En la figura 58 se presentan los valores de biodegradación de MANCO en relación con el aumento de la profundidad para los pozos en estudio (las líneas perpendiculares significan límites entre las formaciones). En ellos se observan que para los crudos de los pozos FT-1E, HA-5 y AL-1, de las muestras más someras son las que presentan un mayor nivel de biodegradación en comparación con las muestras más profundas, donde cabe destacar que esta tendencia de alteración es similar a la obtenida por la escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.*, (2002). En el pozo HA-5 de acuerdo a los valores de MANCO tampoco hay una tendencia clara del nivel de la biodegradación de las muestras con el aumento de la profundidad.

Para el pozo FN-19 se observa que la biodegradación disminuye con la profundidad; infiriéndose en este pozo que la alteración aumenta de base a tope. Por último en el pozo FN-86 donde se estudiaron solo dos muestras (por lo que no se puede aseverar una tendencia en cuanto a biodegradación con la profundidad), se observa que la muestra más somera es la que presenta un nivel de biodegradación menor comparada con la otra muestra a una profundidad mayor

W

E

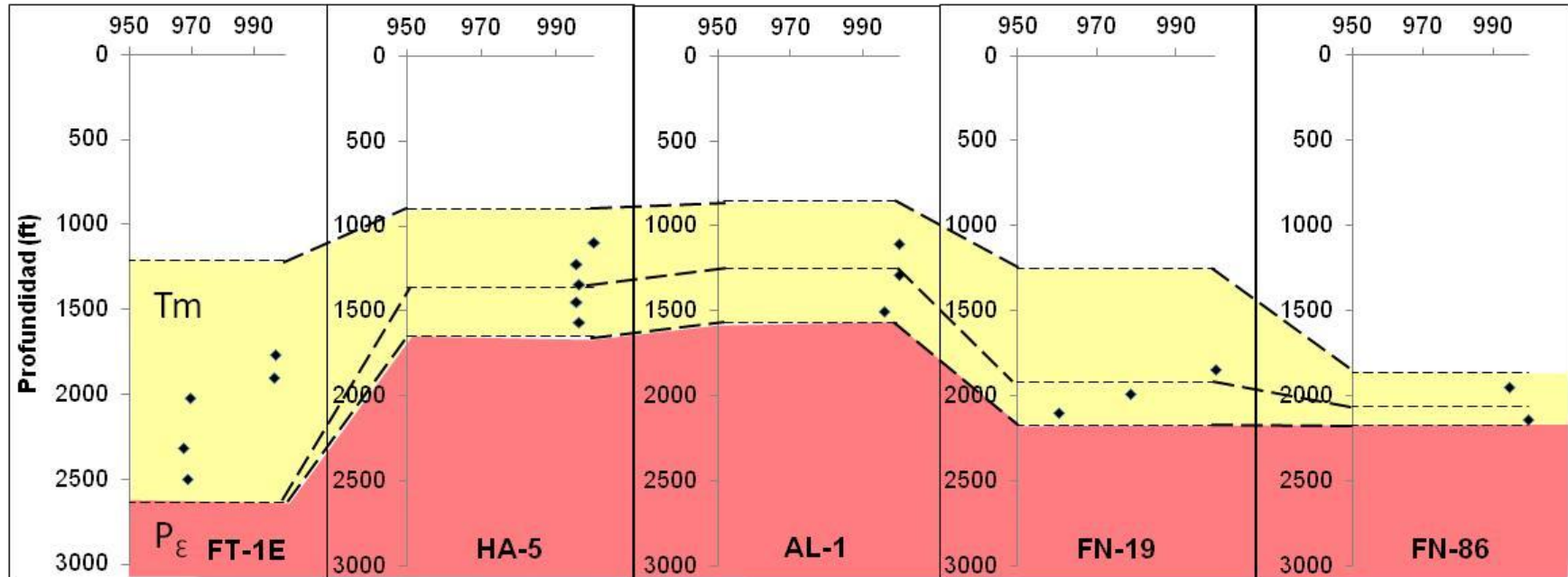


Figura 58. Valor del nivel de biodegradación de acuerdo a la escala de MANCO (MN2) vs la profundidad de los pozos. Edades de las formaciones P<sub>ε</sub>: Precámbrico, Basamento ígneo metamórfico; Tm: Terciario superior, Mioceno.

De acuerdo con la escala de MANCO, en algunas de las muestras analizadas de los pozos en estudio, se observaron los compuestos fenantreno, metilfenantrenos y tetrametilfenantrenos, igualmente se observaron el dibenzotiofeno, y los metildibenzotiofenos. La distribución de los mismos fue variada y en todas las muestras presentaron diferencias en el grado de biodegradación. Cabe destacar que muy pocas muestras se observó los compuestos alquil tolueno, naftaleno metilnaftalenos y dimetilnaftalenos.

La tendencia de biodegradación que presentaron cuatro de los cinco pozos estudiados (FT-1E, FN-19, HA-5 y AL-1) fue de un nivel de biodegradación de mayor valor MN2 para las muestras más someras. Sólo el pozo FN-86 fue el que presentó un nivel de biodegradación menor con respecto a la muestra menos profunda. Cabe enfatizar que todas las muestras presentaron un salto en la secuencia del número de MANCO 2, ya que Larter *et al.*, 2012 asignaron a los compuestos biomarcadores que emplearon para establecer la escala, un número de 0 a 7; siendo el que obtiene el número más alto aquel considerado el más resistente al ataque microbiano, por lo que para establecer el número de MANCO 2 (MN2) se obtendría por medio de una secuencia regresiva en cuanto alteración. Esto no ocurre con las muestras analizadas, ya que no siguen esta secuencia y están más alterados compuestos con números de asignación alta de acuerdo a Larter *et al.*, 2012 (tabla 6), demostrando por el número de MANCO 2 que hay un proceso que está alterando las señales de biomarcadores.

Tabla 7. Comparación entre la escala de Larter *et al.*, (2012) con la de Peters y Moldowan (1993) y la Wenger *et al.*, (2002)

<b>Nivel de Biodegradación</b>			
Wenger <i>et al.</i> , (2002) y Peters y Moldowan (1993)	Escala de MANCO (Valor de MN2)	Pozo	Profundidad ft
Severo (8)	996,57	<b>FT-1E</b>	1767
Severo (8)	996,44		1904
Severo (6)	969,30		2018
Fuerte (5)	967,43		2315
Fuerte (5)	968,37		2499
Severo (8)	999,97	<b>AL-1</b>	1103
Severo (8)	999,85		1288
Severo (7)	995,79		1500
Severo (9)	1000,00	<b>HA-5</b>	1092
Severo (9)	995,40		1222
Severo (9)	996,05		1342
Severo (7)	995,33		1449
Severo (6)	995,99		1562
Severo (6)	994,53	<b>FN-86</b>	1951
Severo (8)	999,79		2141
Severo (6)	999,99	<b>FN-19</b>	1845
Severo (6)	978,33		1991
Severo (6)	960,37		2103

En la tabla 7 se observa, que el nivel de biodegradación de los crudos están en su mayoría en un grado *severo* de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, (2002) y Peters y Moldowan (1993), recalcando que en algunas muestras se observó la presencia de compuestos, que debieron ser removidos según a dichas escalas, ejemplo los *n*-alcanos.

Conforme a Larter *et al.*, (2012) y López (2014), el número MANCO provee información sobre la fase más biodegradada de una muestra mezclada, como es el caso de las escalas anteriormente nombradas. Significa que la mezcla de crudos u otro proceso inusual son revelados con el estudio al detalle de los compuestos menos resistentes en la escala de MANCO, ya que puede ocurrir una alteración en el patrón o en la secuencia de biodegradación de los compuestos a los cuales Larter *et al.*, (2012) asignó como los más resistentes al ataque microbiano.

.La pérdida de la secuencia en el número de MANCO 2 puede ocurrir, debido a una mezcla de dos o más cargas de crudo de diferentes rocas fuentes o mezclas de dos cargas de volúmenes de crudo de una misma roca fuente pero en eventos diferentes, también puede ser el resultado de una inusual química y/o una inusual comunidad biológica responsable de un proceso de biodegradación atípico, o ser el resultado de la introducción de un crudo que llenó posteriormente el yacimiento, que pudo contener una mayor carga de algunos compuestos que de otros y aunque estos sean más susceptibles a la alteración los mismos están presentes. (Larter *et al.*, 2012).

En general Larter *et al.*, 2012 esperan que la clase de compuestos más susceptibles a la biodegradación estén más alterados que la clase más resistente, en el cual según sus estudios el score(nivel) disminuye de izquierda a derecha en el número de MANCO de la siguiente manera: Alkyl-tol <N + MN< C2N< C3N< MDBT< C4-N< C0-2 P< *Sterane*, indicando que una segunda carga de crudo fresco se introdujo al yacimiento que contenía crudo biodegradado y/o que hubo una inusual comportamiento de la comunidad microbiana, que presento preferencias a degradar unos compuestos más que otros.

### 5.3 Análisis térmico

El comportamiento térmico de los asfaltenos puede ser descrito en tres etapas. (Calderón y Cotte, 1983). En la primera etapa (<300°C) no hay pérdida de masa y sólo ocurren procesos físicos tales como la fusión. La extensión de esta etapa depende de la pureza de los asfaltenos y la velocidad de calentamiento (Calderón y Cotte, 1983). Para este proyecto la primera etapa culminó a las 220°C ya que a partir de esta temperatura se observaron los cambios de pendiente en las curvas de TGA. La segunda etapa (300-400°C) se caracteriza por un proceso de volatilización relativamente lento que lleva a una pérdida de masa entre 10 y 15% (en este proyecto la 2da etapa se encuentra en un rango de 220-400°C). Por último, en la tercera etapa (400-550°C), los asfaltenos se transforman en coque por volatilización rápida (en este proyecto la culminación de esta etapa se planteó hasta los 500°C).

En general se observa una pérdida de masa brusca aproximadamente en 440°C, posiblemente por la descomposición térmica o pirólisis de la matriz asfáltica, ocurriendo la ruptura de enlaces simples covalentes carbono-carbono, con fuerte dependencia de la temperatura (Calderón y Cotte, 1983). Cabe destacar que en este trabajo se propone una cuarta etapa, no planteada por Calderón y Cotte (1983), en la que continúa la tercera etapa ya que el experimento culminó a los 900°C.

A continuación se presentan los resultados del análisis térmico de los cinco pozos en estudio.

#### ***-Pozo FT-1E***

La figura 59 presenta los termogramas de las muestras de asfalto del pozo FT-1E a diferentes profundidades. Las curvas de la primera derivada del TGA (DTG) muestran un pico bien definido alrededor de los 450°C que señala la máxima descomposición para las muestras (Cabe recalcar que las curvas de DTG no están a una misma escala, debido a que algunas muestras no se apreciaría con claridad su pico de máxima descomposición).

El porcentaje residual de coque y la pérdida de masa total de los asfaltenos se reportan en la tabla 8. Se observa que en la primera etapa no hay una pérdida de masa notable en cuatro de las cinco muestras estudiadas para este pozo, lo que indica que las muestras presentaban un alto grado de pureza, es decir, están libres de cualquier porcentaje de resinas u otros compuestos. (Calderón y Cotte, 1983). La muestra de la figura 59B no tuvo un comportamiento constante en esta primera etapa y su porcentaje de pérdida de masa comenzó a temperaturas menores obteniendo un valor de 10%, lo que permite inferir que esta muestra contiene impurezas de resinas u otros compuestos.

En la figura 60 se comparan las curvas termogravimétricas de las muestras de asfalteno, observándose la diferencia de la muestra que contiene impurezas a la profundidad de 1904 ft (580,3 m) con respecto a las demás. En la segunda etapa ocurre un porcentaje de pérdida de masa mayor lo que permite inferir rompimientos de enlaces de grupos funcionales situados en la periferia del asfalteno. Cabe destacar que cuatro de las cinco muestras presentan un comportamiento similar en la primera y segunda etapa. En la tercera etapa ocurre la descomposición del esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno y se genera la mayor cantidad de rompimientos de enlaces. Por último la cuarta etapa (como una continuación de la 3era etapa) el asfalteno pasa al residuo coque. Es en estas etapas es que se logran visualizar las diferencias en la pérdida de masa de las muestras a las diferentes profundidades (figura 60).

En general los valores de pérdida de masa para las muestras están entre 54 y 60% y no muestran un comportamiento lineal con la profundidad. Esto es en contraste con la curva de descomposición del asfalteno a la profundidad de 1904 ft (580,3 m), que posiblemente contiene impurezas de las otras fracciones, generando que su pérdida de masa sea mayor (68%), por lo tanto que su residuo de residuo menor (32%) en comparación con las otras muestras de asfalteno que estuvieron en un rango de valores de residuo de 40-46%.

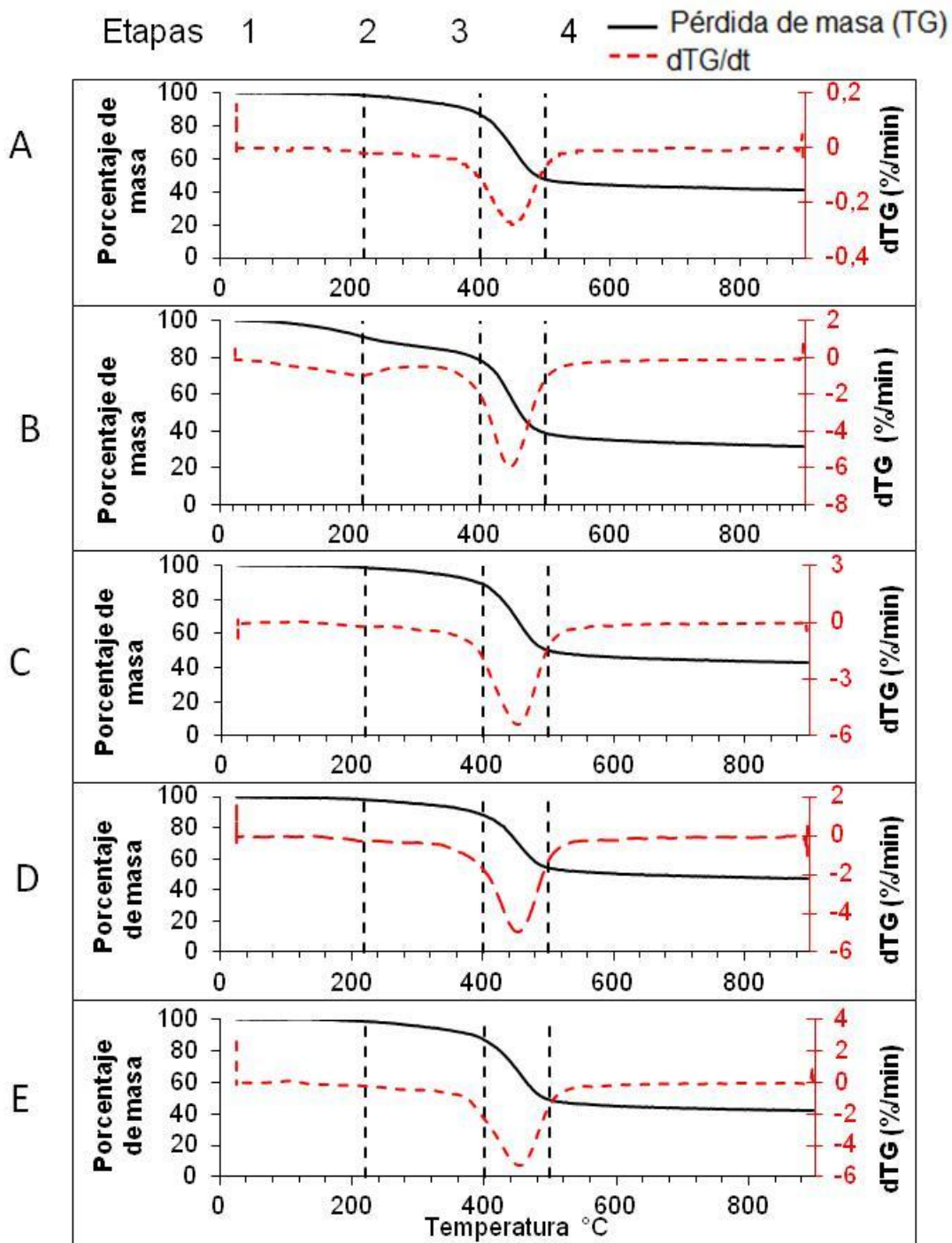


Figura 59. Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FT-1E (A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018ft (615,1 m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

La tabla 8 presenta el resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FT-1E. Se observa que cuatro muestras tienen el valor de temperatura final de descomposición similar. La muestra a una profundidad de 2315 ft (705,6 m) es la que presenta un inicio y máxima descomposición a una temperatura mayor, lo que permite inferir que esta muestra de asfaleno es más estable térmicamente que las otras.

Tabla 8. Resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos del pozo FT-1E

Muestra	Temperatura de descomposición $\pm 0,02$ (°C)			pérdida de masa $\pm 1\%$ (*Registro DSC)					
	Inicio	Máxima	Final	1era etapa	2da etapa	3era etapa	4ta etapa	% masa total	% residuo
1767 (538)	360,33	445,26	520,56	2% <b>(endo)</b>	12% <b>(exo)</b>	39% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	60	40
1904 (580,3)	360,52	450,48	520,45	10% <b>(exo)</b>	12% <b>(exo)</b>	39% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	68	32
2018 (615,1)	365,54	450,75	520,85	2% <b>(exo)</b>	10% <b>(exo)</b>	38% <b>(exo)</b>	8% <b>(exo)</b>	58	42
2315 (705,6)	385,72	460,52	520,16	2% <b>(endo y exo)</b>	10% <b>(exo)</b>	34% <b>(exo)</b>	8% <b>(exo)</b>	54	46
2499 (761,7)	370,16	445,45	510,62	2% <b>(endo)</b>	12% <b>(exo)</b>	38% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	58	42

\***Endo**: endotérmico **Exo**: exotérmico

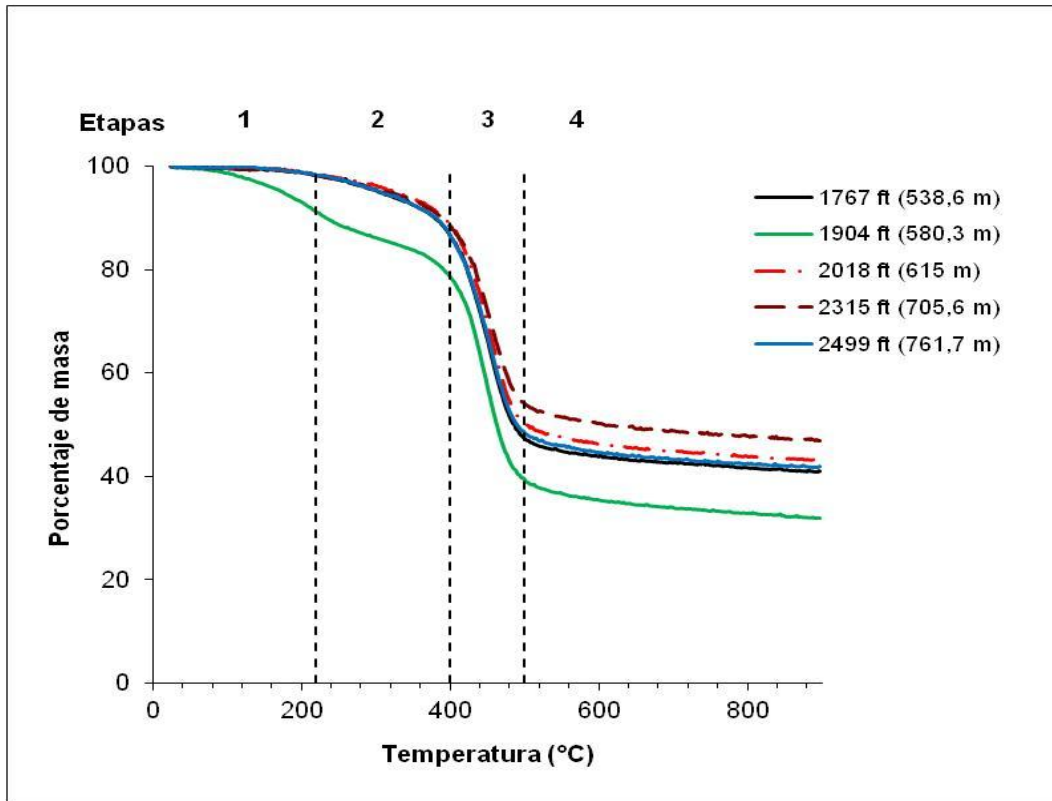


Figura 60. Curvas termogravimétrica a diferentes profundidades del pozo FT-1E

En la figura 61 se observa el registro calorimétrico de las muestras del pozo FT-1E a diferentes profundidades. El DSC (por sus siglas en ingles) indica el flujo de calor que libera o absorbe la muestra cuando es sometida a calentamiento en un intervalo de temperatura.

La tabla 8 resume el tipo de proceso observado por etapas en cada profundidad evaluada. Por ejemplo, en la figura 61A, la muestra de asfalteno presentó en la primera etapa un proceso endotérmico, es decir el proceso físico-químico que predominó en esta etapa, requirió de energía calórica, por lo que el flujo de calor disminuyó (reflejándose en valores negativos). Este proceso endotérmico culminó al inicio de la segunda etapa (alrededor de 242°C) donde empieza un proceso exotérmico, es decir los procesos asociados liberaron calor (reflejándose en valores positivos). En la tercera etapa también predominó un proceso exotérmico, y por último en la cuarta etapa (>500°C) donde ya queda el residuo de la descomposición del asfalteno, el proceso energético también es netamente exotérmico, y los valores de flujo de calor empiezan a disminuir hasta la culminación del experimento a los 900°C.

Las curvas de DSC de la figura 61C, D y E muestran un comportamiento similar al descrito anteriormente, estos se resumen en la tabla 8. La muestra correspondiente a la profundidad de 1904 ft (figura 61B) presentó un comportamiento marcadamente diferente en comparación a las otras. Todos los procesos son exotérmicos y muestran pendientes de valores contrastantes a las otras muestras estudiadas en este pozo.

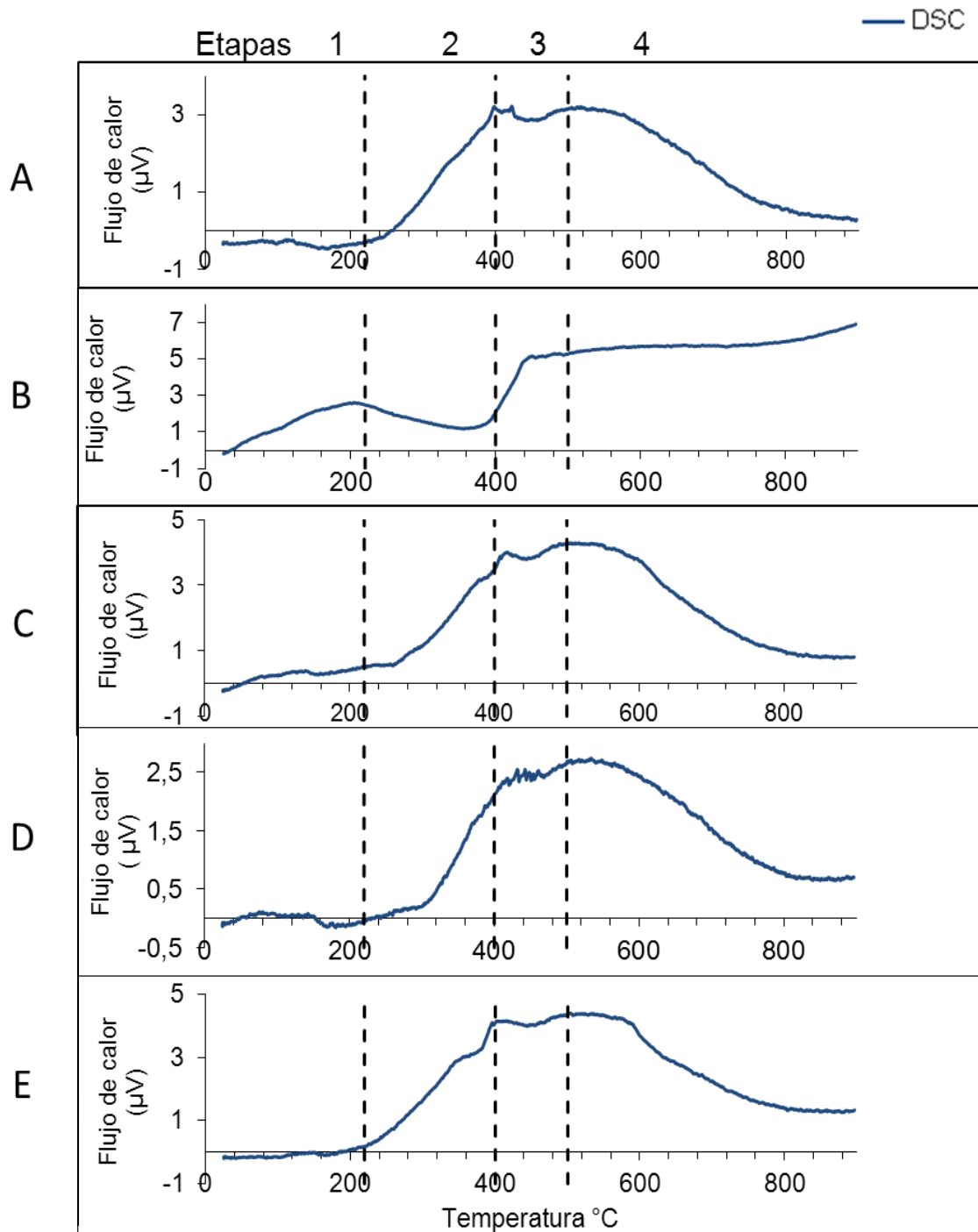


Figura 61. Registro de barrido calorimétrico diferencial de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FT-1E (A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018ft (615,1 m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983)

### **-Pozo FN-19**

La figura 62 presenta los termogramas de las muestras del pozo FN-19 a diferentes profundidades. Las curvas de la primera derivada del TGA se observa un pico bien definido alrededor de 458,7°C (máxima descomposición) para las muestras de este pozo; El residuo de coque y la pérdida de masa total de los asfaltenos se reportan en la tabla 9.

Se observa en la primera etapa que no hay una pérdida notable de masa para las muestras obteniendo un rango promedio de 1-4% lo que permite inferir que las muestras tienen un grado de pureza considerable y están libres de cualquier impureza de otros compuestos. La segunda etapa presentó un aumento de porcentaje de pérdida de masa, cuyo rango fue de 6-8%. Cabe destacar que la muestra a la profundidad de 1991 ft (606,9 m) fue la que presentó un porcentaje de pérdida de masa mayor en la 1ra y 2da etapa. En la tercera etapa, el rango de pérdida de masa de las muestras fue de 38-42%.

Por último en la cuarta etapa (continuación de la 3era etapa) se pierde un rango de 6-8% en masa. El rango de residuo obtenido para las tres muestras fue de 44- 47% (tabla 9). En la figura 63 se comparan las curvas termogravimétricas de las muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 donde se distingue que la mayor diferencia se presenta en la segunda etapa. En general la pérdida de masa es casi constante al variar la profundidad estando en un valor promedio de pérdida de masa total de 55%.

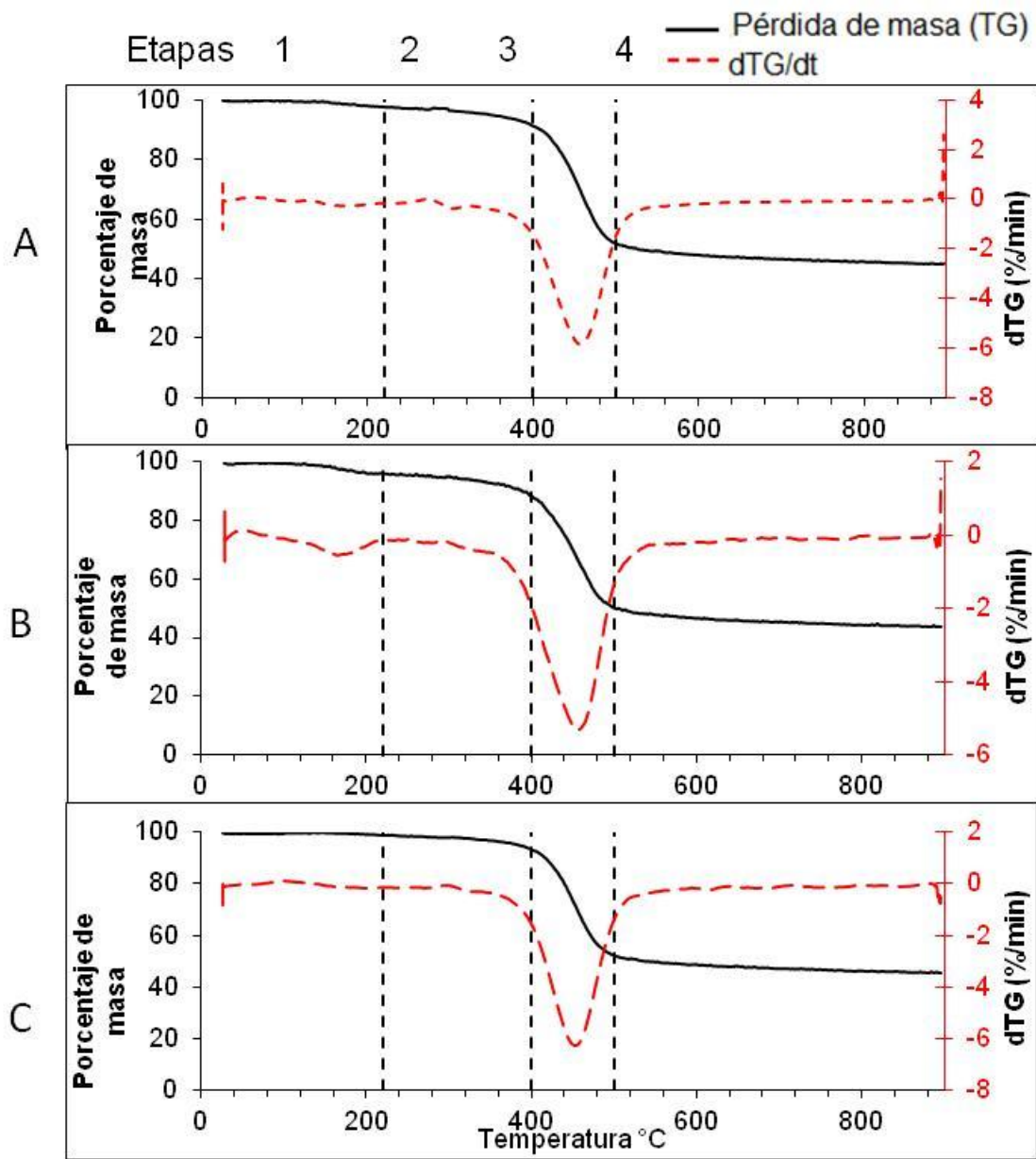


Figura 62. Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FN-19 1845 ft (562,4 m B.) 1991 ft (606,9 m C.) 2103 ft (641 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

La tabla 9 presenta el resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FN-19. Se observa que la muestra a una mayor profundidad tiene el valor de inicio de descomposición térmica a una temperatura mayor, lo que permite inferir que esta muestra de es más estable térmicamente en comparación a las otras muestras de este pozo.

Tabla 9. Resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos del pozo FN-19

Muestra	Temperatura de descomposición $\pm 0,02$ ( $^{\circ}\text{C}$ )			pérdida de masa $\pm 1\%$ (*Registro DSC)					
	Inicio	Máxima	Final	1era etapa	2da etapa	3era etapa	4ta etapa	% masa total	% residuo
1845 (562,4)	380,85	460,45	520,54	2% <b>(endo)</b>	6% <b>(exo)</b>	40% <b>(exo)</b>	8% <b>(exo)</b>	56	44
1991 (606,9)	360,51	458,25	512,59	4% <b>(exo)</b>	8% <b>(exo)</b>	38% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	56	44
2103 (641)	390,74	458,63	520,46	1% <b>(endo)</b>	4% <b>(exo)</b>	42% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	53	47

\***Endo**: endotérmico **Exo**: exotérmico

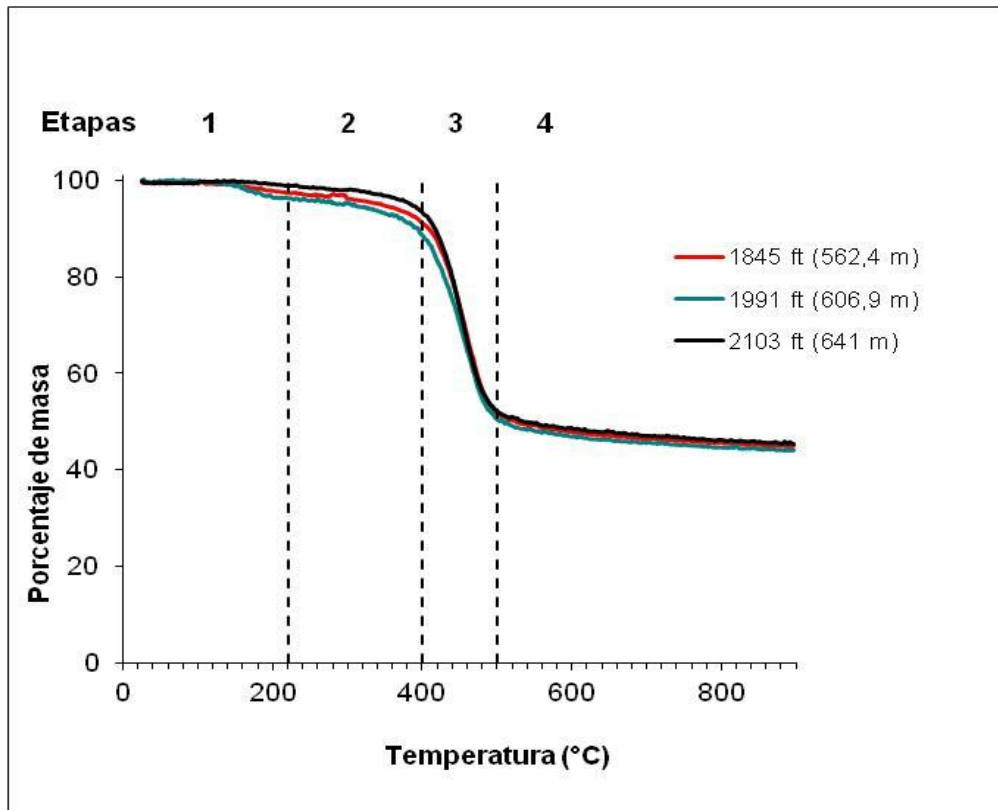


Figura 63. Curvas termogravimétrica a diferentes profundidades del Pozo FN-19

La figura 64 se observa el análisis de barrido calorimétrico diferencial para muestras de asfalto a diferentes profundidades del pozo FN-19. Las dos muestras más someras presentan un comportamiento similar a excepción de la primera etapa, en la cual se observa para la figura 64A un comportamiento levemente endotérmico muy cercano a cero. En las siguientes etapas para ambas muestras el proceso es exotérmico con pendientes similares en el flujo de calor. La muestra de asfalto de la figura 64C, es la que presenta un comportamiento diferente a las dos muestras anteriores en la primera y cuarta etapa, observándose en la primera etapa el proceso es endotérmico. La cuarta etapa con un proceso exotérmico se observa como los valores de flujo de calor son relativamente constantes (excepto por un pequeño intervalo en 565°C-560°C donde hay una disminución de esos valores), luego hay un leve aumento en el flujo de calor en la temperatura de 800°C hasta la culminación del experimento a los 900°C y a diferencia de las otras muestras no disminuye a cero al culminar el proceso.

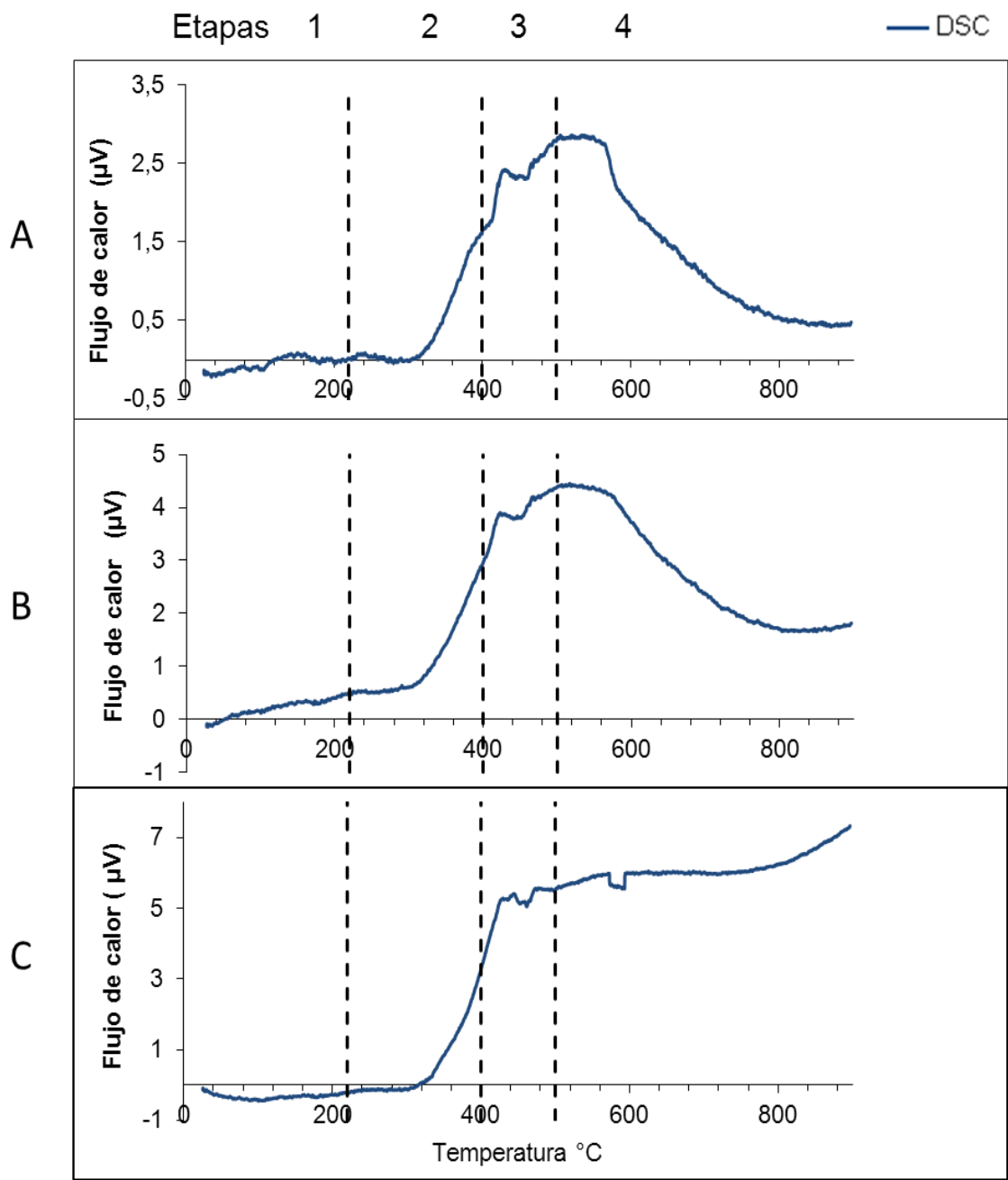


Figura 64. Registro de barrido calorimétrico diferencial de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FN-19 1845 ft (562,4 m B.) 1991 ft (606,9 m C.) 2103 ft (641 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

### **-Pozo FN-86**

La figura 65 presenta los termogramas de las muestras de asfalto del pozo FN-86 a diferentes profundidades. Ambas muestras presentan curvas muy similares de la primera derivada del TGA, con un pico bien definido alrededor de 455°C (máxima descomposición); El residuo de coque y la pérdida de masa total de los asfaltos se reportan en la tabla 10.

Se observa que en la primera etapa no hay una pérdida notable de masa obteniendo un valor para ambas muestras de 2% (tabla 10). Por lo que permitió inferir que las muestras presentan un grado de pureza considerable. En la 2da etapa ya hay una pérdida de porcentaje de masa mayor siendo la muestra a la profundidad de 2141 ft (652,6 m) la que presentó un porcentaje de (8%). En la 3era etapa el rango de pérdida de masa fue de 41-42% para ambas muestras.

Por último la 4ta etapa (continuando la 3era etapa) se pierde un rango de masa de 6-7%, obteniendo un porcentaje residual de 43-44% para este pozo. En la figura 66 se pueden comparar las etapas de descomposición de los asfaltos de ambas muestras, distinguiéndose que las curvas tienen un comportamiento similar en la primera, tercera y cuarta etapa. Solo en la segunda etapa se observa una leve diferencia, ya que la muestra de asfalto a una mayor profundidad presentó un porcentaje de pérdida de masa mayor.

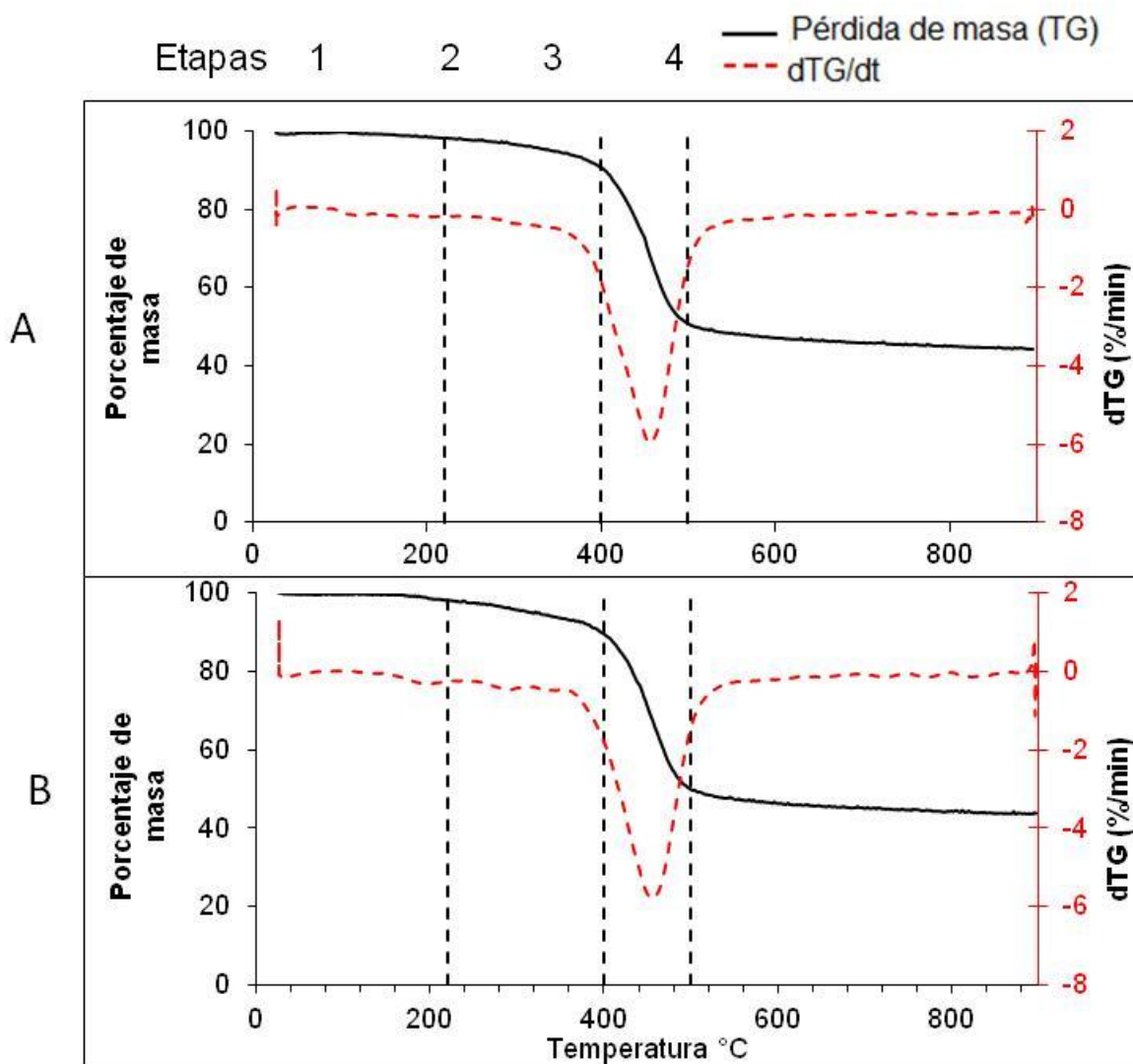


Figura 65. Análisis térmico de asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo FN-86. A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

La tabla 10 presenta el resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo FN-86. Se observa que la muestra a una mayor profundidad tiene el valor de inicio de descomposición a una mayor temperatura, lo que permitió inferir que esta muestra es relativamente más estable térmicamente, pero cabe acotar que estas muestras son muy similares entre sí.

Tabla 10. Resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos del pozo FN-86

Muestra	Temperatura de descomposición $\pm 0,02(^{\circ}\text{C})$			pérdida de masa $\pm 1\%$ (*Registro DSC)					
	Inicio	Máxima	Final	1era etapa	2da etapa	3era etapa	4ta etapa	% masa total	% residuo
1951 (594)	380,26	450,49	500,79	2% <b>(endo)</b>	6% <b>(exo)</b>	42% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	56	44
2141 (652,6)	390,45	460,54	510,21	2% <b>(endo)</b>	8% <b>(exo)</b>	41% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	57	43

\*Endo: endotérmico Exo: exotérmico

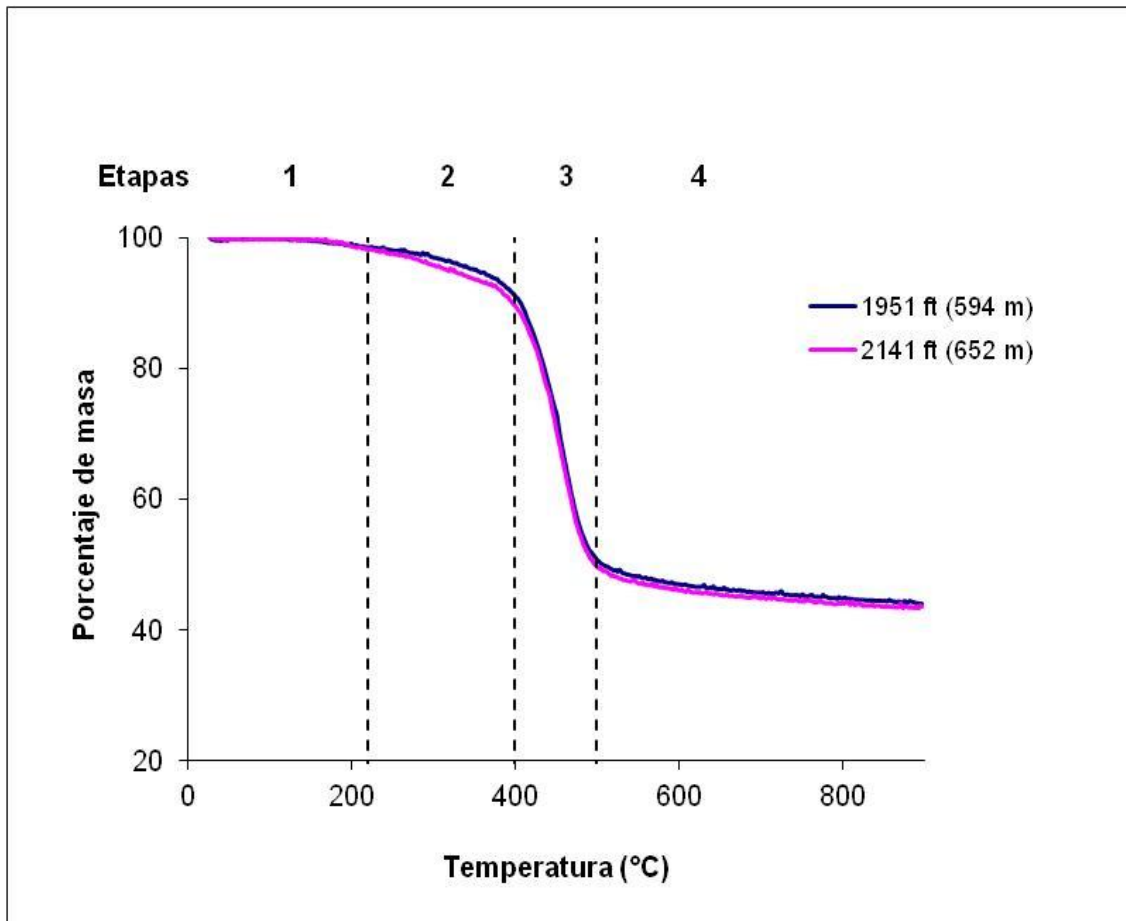


Figura 66. Curvas termogravimétricas a diferentes profundidades del pozo FN-86

En la figura 67 se observa el análisis de barrido calorimétrico diferencial para muestras de asfalto a diferentes profundidades del pozo FN-86. A las dos profundidades se observa el mismo comportamiento: las muestras de asfalto presentan en la primera etapa un proceso endotérmico, con valores de flujo de calor relativamente constantes. La segunda etapa con un proceso exotérmico, hay un aumento de los valores del flujo de calor. La tercera etapa también predomina un proceso exotérmico continuando una tendencia en aumentar valores de flujo de calor. La cuarta etapa es exotérmica y los valores de flujo de calor comienzan a disminuir hasta la culminación del experimento a los 900°C.

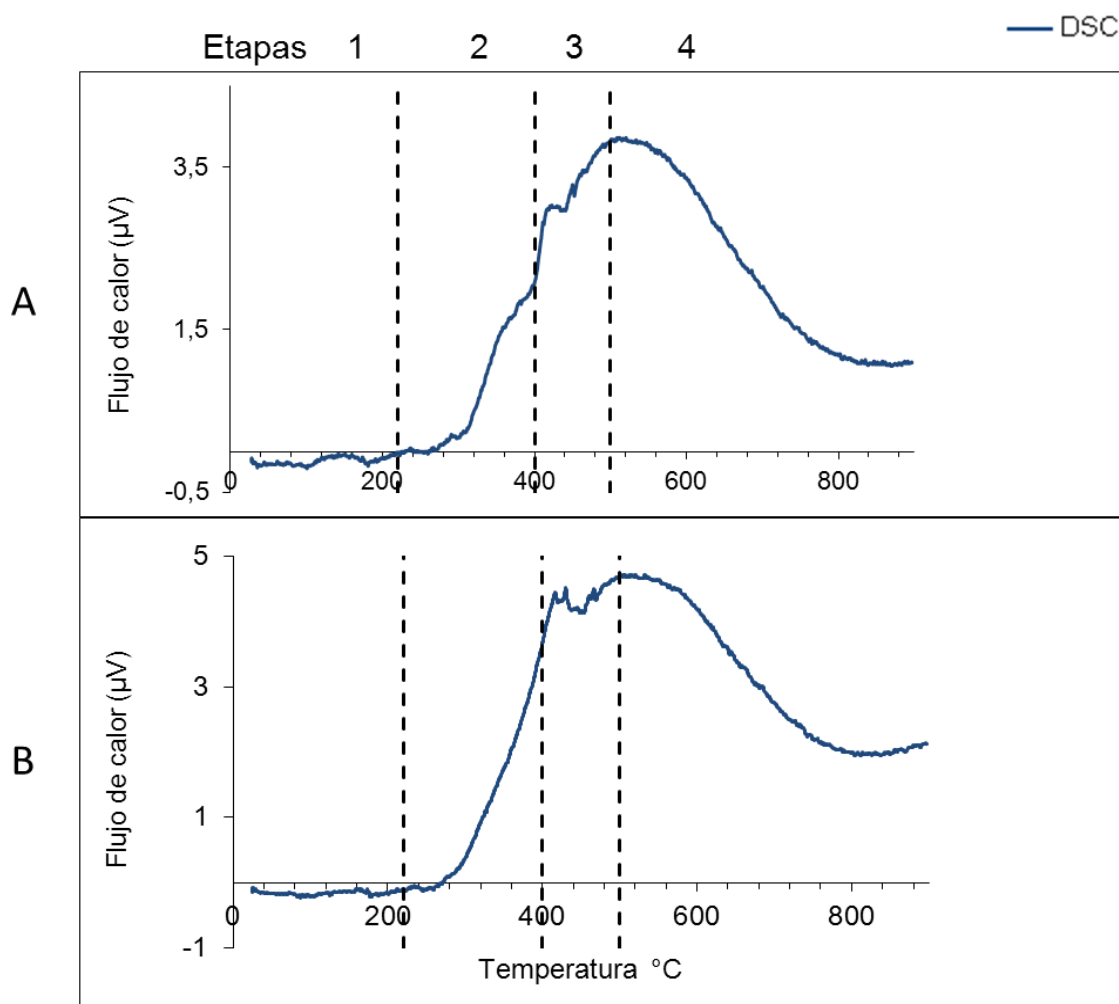


Figura 67. Registro de barrido calorimétrico diferencial de asfaltos a diferentes profundidades del Pozo FN-86. A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

### **-Pozo HA-5**

La figura 68 presenta los termogramas de las muestras de asfalto del pozo HA-5 a diferentes profundidades. Con la curva de la primera derivada de las curvas de TGA se observa un pico bien definido alrededor de 458°C (máxima descomposición) para las muestras. El porcentaje residual de coque y la pérdida de masa total de los asfaltos se reportan en la tabla 11. El comportamiento de las muestras de este pozo, es muy similar; se observa que en la primera etapa no hay una pérdida notable de masa obteniendo un rango de 1-3%, por lo que permitió inferir que presentan un grado de pureza considerable. En la 2da y 3ra etapa el porcentaje de pérdida de masa es mayor por rompimientos de enlaces de la estructura de asfalto siendo este de 5-7% y 39-43% respectivamente.

Por último la cuarta etapa (continuación de la 3era etapa) el asfalto antes de pasar al residuo coque, pierde un rango de masa entre 6-7%. El rango de porcentaje residual para este pozo fue de 42-46%(tabla 11). Cabe destacar que el rango de pérdida de masa total es de 54% a 58% y no se observó como en los pozos anteriores una dependencia lineal con la profundidad

En la figura 69 se comparan las curvas termogravimétricas de las diferentes profundidades del pozo HA-5. Se distingue que en todas las profundidades las muestras de asfalto presentan un comportamiento similar en la primera, tercera y cuarta etapa y es en la segunda etapa, donde se observa una muy leve diferencia con respecto a las muestras obtenidas a las profundidades 1092 ft (332,8 m) y 1342 ft (402,0 m),

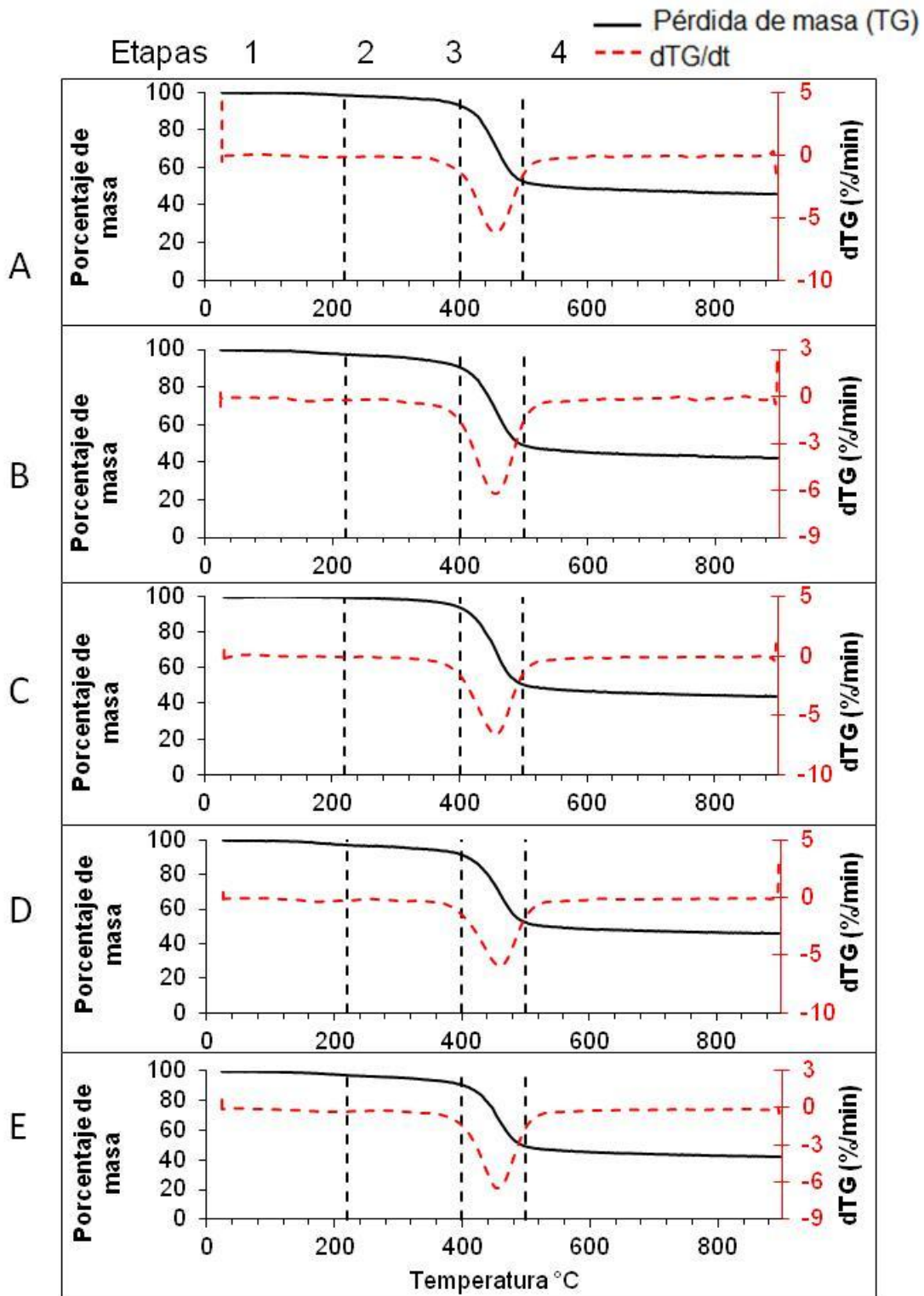


Figura 68. Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo HA-5. A.) 1092 ft (332,8 m), B.) 1222 ft (372,5 m), C.) 1342 ft (402 m), D.) 1449 ft (441,7 m), E.) 1562 ft (476,1 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

La tabla 11 presenta el resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo HA-5. Se observa que la muestra a una menor profundidad es la que presentan el valor de inicio de descomposición a una mayor temperatura, lo que permitió inferir que esta muestra es relativamente más estable térmicamente ya que estas muestras son muy similares entre sí.

Tabla 11. Resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos del pozo HA-5

Muestra	Temperatura de descomposición $\pm 0,02(^{\circ}\text{C})$			pérdida de masa $\pm 1\%$ (*Registro DSC)					
	Inicio	Máxima	Final	1era etapa	2da etapa	3era etapa	4ta etapa	% masa total	% residuo
1092 (332,8)	400,89	460,29	510,56	1% <b>(endo)</b>	5% <b>(endo y exo)</b>	42% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	54	46
1222 (372,5)	390,58	460,34	510,15	2% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	43% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	58	42
1342 (402)	390,74	460,49	510,46	1% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	42% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	56	44
1449 (441,7)	380,46	460,75	505,26	3% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	39% <b>(exo)</b>	6% <b>(exo)</b>	54	46
1562 (476,1)	360,25	450,56	518,48	3% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	41% <b>(exo)</b>	7% <b>(exo)</b>	58	42

\*Endo: endotérmico Exo: exotérmico

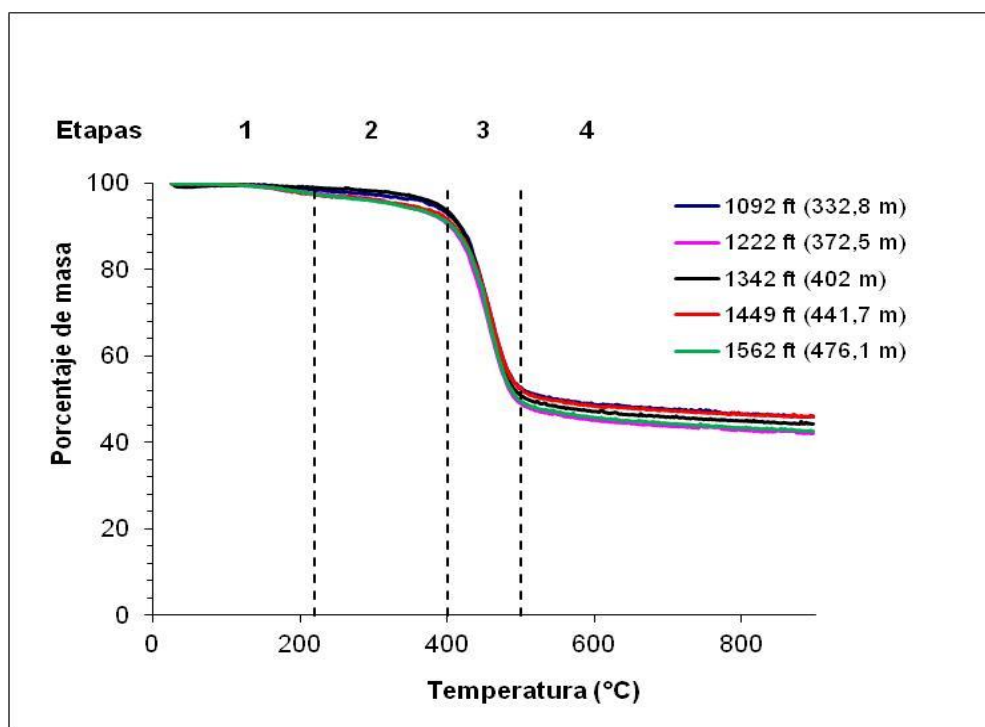


Figura 69. Curvas termogravimétricas a diferentes profundidades del Pozo HA-5

El análisis de barrido calorimétrico diferencial para muestras de asfalto a diferentes profundidades del pozo HA-5 se observa en la figura 70. En la figura 70A, la muestra de asfalto presentó en la primera etapa un proceso endotérmico, con valores de flujo de calor relativamente constantes. La segunda etapa continúa el proceso endotérmico hasta los 320°C donde hay un aumento de los valores del flujo de calor. En la tercera etapa también predomina un proceso exotérmico. La cuarta etapa el proceso energético es exotérmico, los valores de flujo de calor comienzan a disminuir hasta la culminación del experimento a los 900°C. Las curvas de DSC de las muestras de asfalto en las figuras 70B, 70D y de 70E, en la tercera y cuarta etapa tienen un comportamiento similar que la muestra anterior, excepto que en la primera y segunda etapa presentan un proceso exotérmico. La figura 70C es la muestra que presenta un comportamiento diferente que las muestras anteriores, la primera etapa es un proceso endotérmico, con los valores del flujo de calor muy cercanos al eje de las abscisas (valor de 0). En la segunda etapa con un proceso exotérmico, hay un aumento de los valores de flujo de calor. La tercera etapa con un proceso exotérmico continúa la tendencia de los valores de flujo de calor a aumentar luego, en la cuarta y última etapa

el proceso exotérmico los valores de flujo de calor se tornan relativamente constantes hasta la culminación del experimento a los 900°C

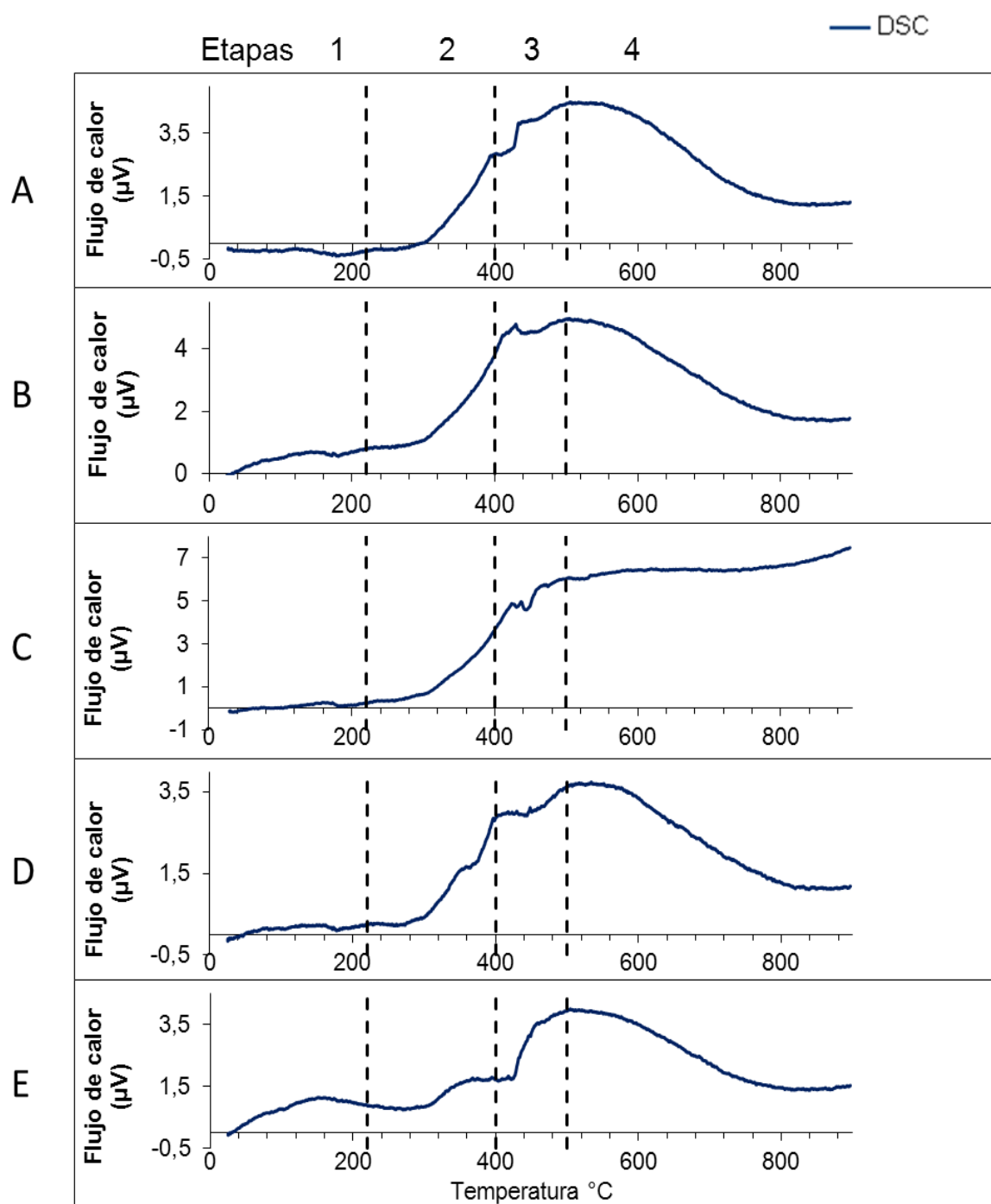


Figura 70. Registro de barrido calorimétrico diferencial de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo HA-5. A.) 1092 ft (332,8 m), B.) 1222 ft (372,5 m), C.) 1342 ft (402 m), D.) 1449 ft (441,7 m), E.) 1562 ft (476,1 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

### **-Pozo AL-1**

La figura 71 presenta los termogramas de las muestras de asfalteno del pozo AL-1 a diferentes profundidades. Con las curvas de la primera derivada del TGA se observa un pico bien definido alrededor de 456°C (máxima descomposición). El porcentaje residual de coque y la pérdida de masa total de los asfaltenos se reportan en la tabla 12. Se observa que en la primera etapa no hay una pérdida notable de masa obteniendo un rango de pérdida de masas de 0-2%, destacando que la muestra a la profundidad de 1288 ft (392,2 m) no presentó pérdida de masa en la primera y segunda etapa (tabla 12). Se infirió al igual que los otros pozos, que las muestras presentaron un grado de pureza considerable. En la 2da etapa y 3ra etapa ya hay un porcentaje de pérdida de masa mayor, obteniendo un rango de 0-6% y de 38-42% respectivamente para las muestras de este pozo

Por último la 4ta etapa donde el asfalteno pasa a convertirse en residuo coque (por continuación de la 3era etapa) se pierde un rango de masa de 6-18%, deduciendo por este amplio rango, que la descomposición del asfalteno en algunas muestras, se puede establecer a temperaturas mayores de 550°C (siendo esta la temperatura planteada por Calderón y Cotte, (1983) donde culmina la 3era etapa y alcanza la estructura de coque). Por último se obtuvo como porcentaje residual de coque un rango de 47-50%.

En la figura 72 se comparan las curvas termogravimétricas de las diferentes profundidades del pozo AL-1. Se observa como la muestra a la profundidad de 1288 ft (392,2 m) tiene una tendencia diferente a las otras muestras estudiadas. Las muestras a 1103 ft (336,2 m), y 1500 ft (457,2 m), las curvas de descomposición del asfalteno son muy similares, a diferencia del porcentaje de residuo para la profundidad de 1103 ft (336,2 m) que es mayor. La curva a una profundidad 1288 ft (392,6 m), presenta un porcentaje de pérdida similar a la muestra de 1500 ft (457,2 m), pero su comportamiento térmico es muy diferente a las muestras anteriores

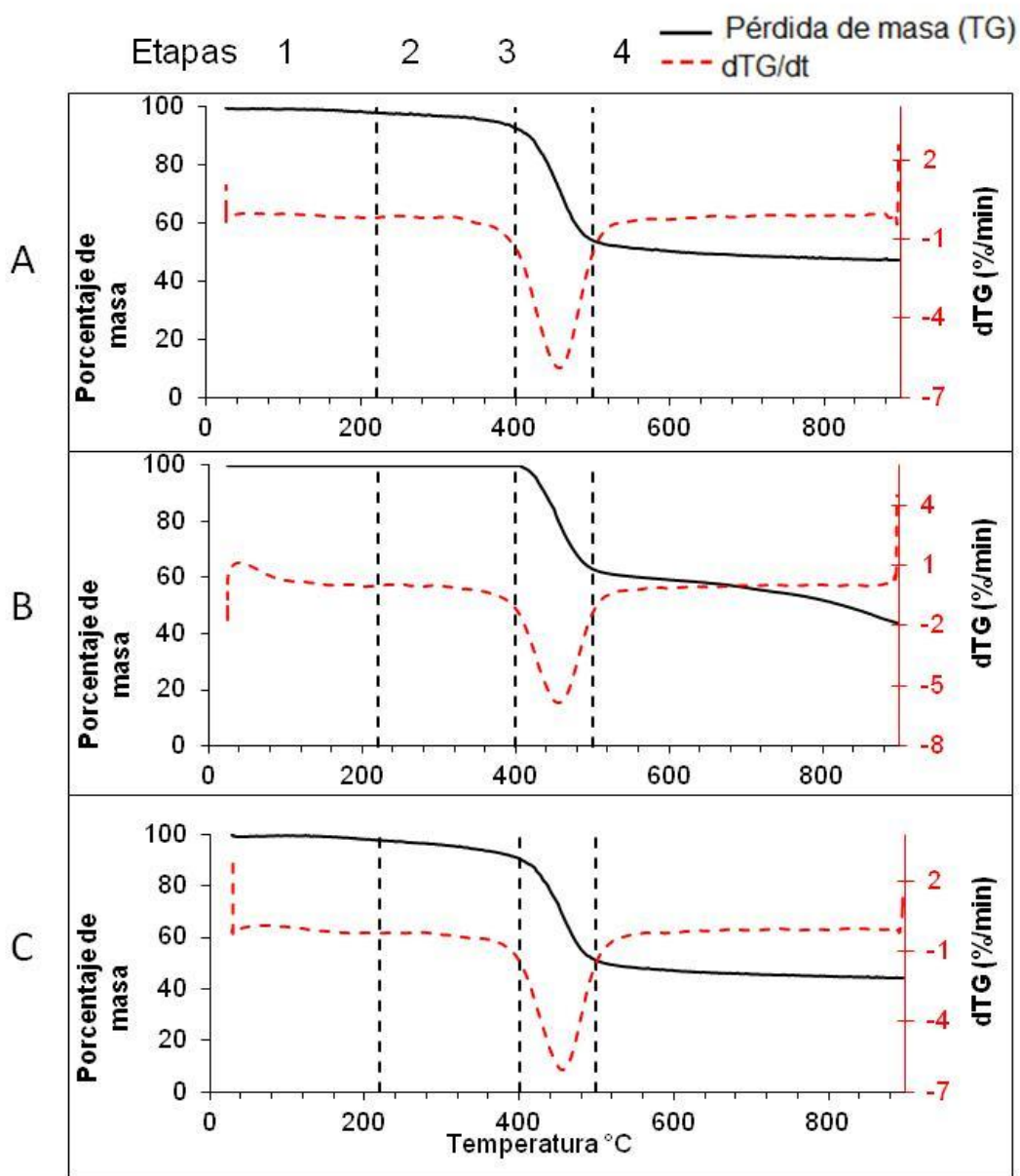


Figura 71. Análisis térmico de los asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo AL-1. A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

La tabla 12 presenta el resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos a diferentes profundidades del pozo AL-1. Se observa que las muestras a las profundidades de 1103 ft (336,2 m) y 1500 ft (457,2 m) son las que presentan el valor de inicio a una temperatura mayor, lo que indica que estas muestras de asfaleno son relativamente más estables térmicamente que la muestra a 1288 ft (392,6 m), sin embargo el porcentaje de residuo de la muestra a esta profundidad fue mayor que las otras dos infiriendo un posible carácter más aromático para este asfaleno, ya que al poseer un mayor valor de porcentaje residual significa que la estructura asfáltica es mas condensada (tipo continental) (Acevedo *et al.*, (2010) y Durand *et al.*, (2010)).

Tabla 12. Resumen del análisis térmico de las muestras de asfaltenos del pozo AL-1

Muestra	Temperatura de descomposición $\pm 0,02(^{\circ}\text{C})$			pérdida de masa $\pm 1\%$ (*Registro DSC)					
	Inicio	Máxima	Final	1era etapa	2da etapa	3era etapa	4ta etapa	% masa total	% residuo
1103 (336,2)	390,54	460,48	520,23	2% ( <b>endo</b> )	4% ( <b>endo y exo</b> )	39% ( <b>exo</b> )	8% ( <b>exo</b> )	53 ( <b>exo</b> )	47
1288 (392,6)	380,45	450,76	520,56	0% ( <b>endo</b> )	0% ( <b>endo y exo</b> )	38% ( <b>exo</b> )	18% ( <b>exo</b> )	56 ( <b>exo</b> )	44
1500 (457,2)	390,47	458,16	505,47	2% ( <b>exo</b> )	6% ( <b>exo</b> )	42% ( <b>exo</b> )	6% ( <b>exo</b> )	56 ( <b>exo</b> )	44

\***Endo**: endotérmico **Exo**: exotérmico

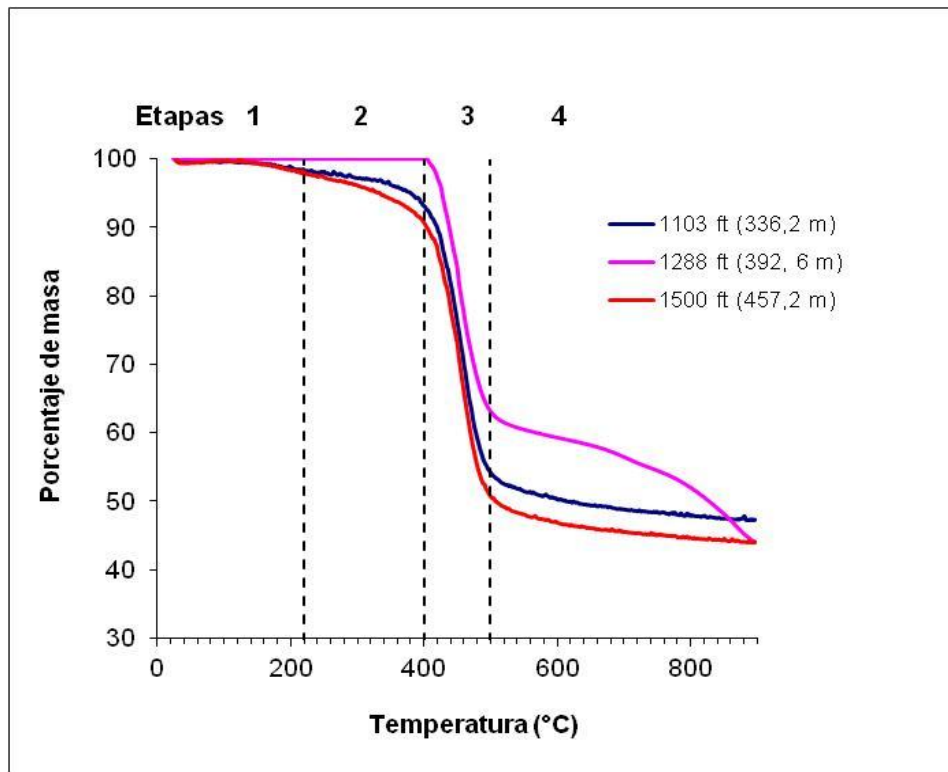


Figura 72. Curvas termogravimétricas a diferentes profundidades del Pozo AL-1

El análisis de barrido calorimétrico diferencial para muestras de asfalto a diferentes profundidades del pozo AL-1 se observa en la figura 73. En las figuras 73A y 73B las muestras de asfalto presentaron en la primera etapa un proceso endotérmico, con valores relativamente constantes del flujo de calor. La segunda etapa con un proceso exotérmico, hay un aumento de los valores del flujo de calor a partir de los 320°C. La tercera etapa predominó un proceso exotérmico, siendo por último en la cuarta etapa a temperaturas mayores de los 500°C (con un proceso energético exotérmico) donde los valores de flujo de calor comienzan a disminuir hasta la culminación del experimento a los 900°C. Para la muestra de asfalto de la figura 73C, se observa en todas las etapas un proceso exotérmico a diferencia de las muestras anteriores. En la segunda etapa continúa el aumento de los valores de flujo de calor y en la tercera y cuarta etapa para esta muestra comienza a tener la misma tendencia de las muestras anteriores en disminuir los valores del flujo de calor hasta la culminación del experimento.

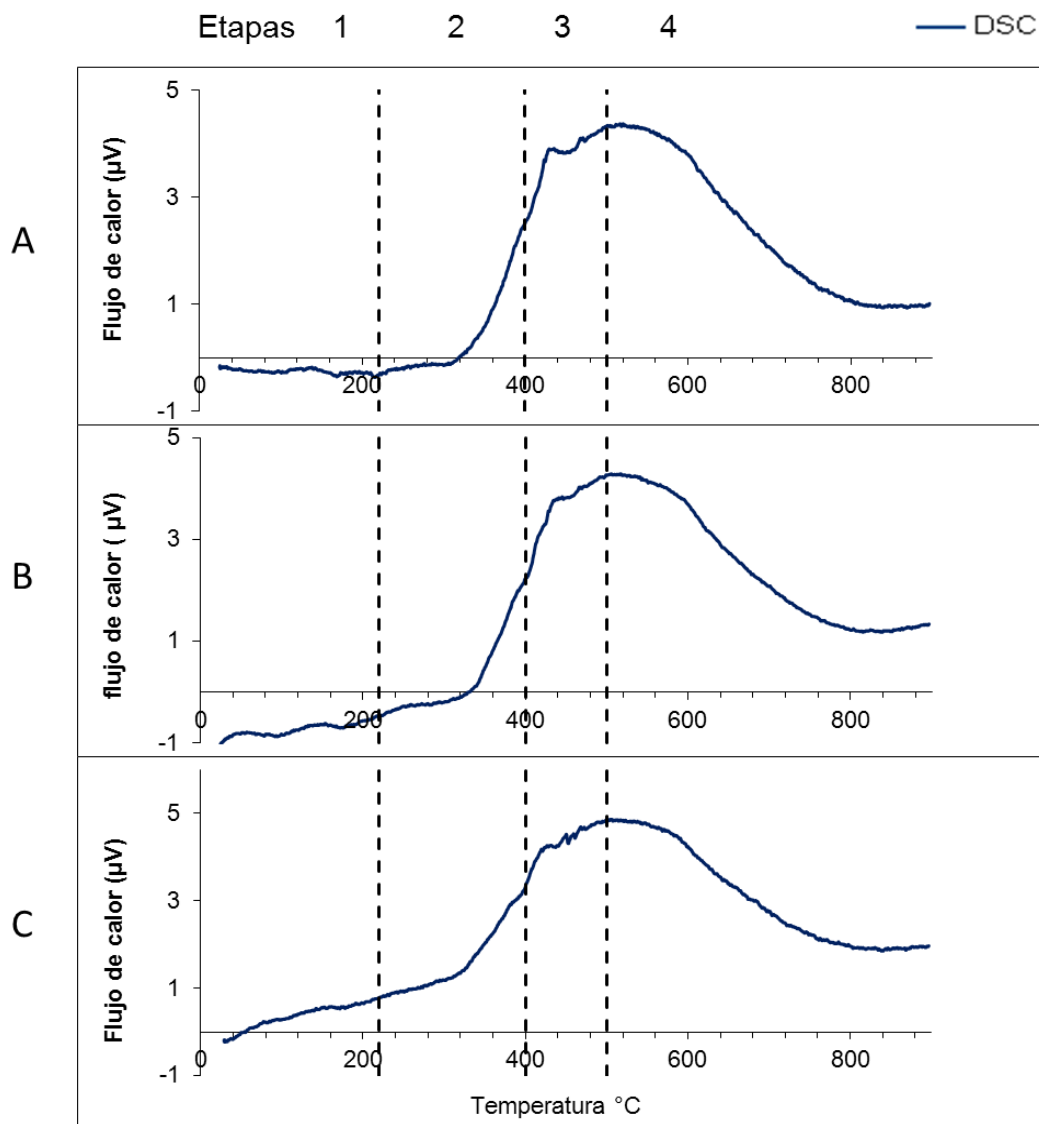


Figura 73. Registro de barrido calorimétrico diferencial de asfaltenos a diferentes profundidades del Pozo AL-1. A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

## RESUMEN DE LOS RESULTADOS

### Barrido Calorimétrico Diferencial (DSC)

En los gráficos de DSC las curvas obtenidas de los cinco pozos en estudio presentaron una tendencia similar en cuanto a la energía calórica; sin embargo algunas graficas poseen diferencias de los valores del flujos de calor, posiblemente asociado a la distribución espacial de los distintos enlaces presentes, en la estructura del asfalteno de cada muestra en estudio (Machín *et al.*, 2012).

Cabe destacar que la entalpia predominante en las etapas de reacción es exotérmica, ya que como lo muestra la tabla 13 para romper enlaces químicos en la tercera, (cuando se descompone el esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno) hay una mayor liberación de energía calórica por la formación de compuestos que requieren de menor energía. La entalpía de enlace siempre es una cantidad positiva; siempre se requiere energía para romper enlaces químicos. Por otro lado, siempre se libera energía cuando se forma un enlace entre dos átomos o fragmentos moleculares gaseosos. Cuanto mayor sea la entalpía de enlace, más fuerte será el enlace (Brown *et al.*, 2004).

Tabla 13. Energía de enlace promedio y de formación (Kj/mol) (Brown *et al.*, 2004)

Energía de enlace				Energía Formación	
H - H	432	N - H	391	Alcanos de bajo masa molecular	
C - H	413	N - N	160	CH <sub>4</sub>	-74,8
C - C	347	O = O	495	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84,68
C - N	305	C = O	799	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103,85
C - O	358	C ≡ O	1072	Compuestos con azufre	
S - H	347	N = O	607	SO <sub>2</sub>	-296.90
C = C	614	N = N	418	H <sub>2</sub> S	-20,2
C ≡ C	839	N ≡ N	941	Compuestos aromáticos	
C ≡ N	891	N - O	201	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	50
C = N	615	O - H	467	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	49
O - O	146				

## Tratamientos estadísticos de la técnica

En la tabla 14 se encuentran los parámetros de calidad empleados en este trabajo para definir si el método instrumental es o no el adecuado para resolver un problema analítico. Para este estudio dichos parámetros fueron los de la precisión; que muestran el grado de concordancia entre un grupo de resultados obtenidos al aplicar repetida e independientemente el mismo método analítico. Los parámetros de calidad de la precisión son la desviación estándar, y varianza (Skoog *et al.*, 2000).

Tabla 14. Estadísticos para la técnica de TGA

<b>Repeticiones</b>	<b>Porcentaje de pérdida de masa</b>	<b>Temperatura (°C) máxima del experimento</b>
<b>1</b>	50	896,68
<b>2</b>	50	896,71
<b>3</b>	48	8,96,69
<b>Resultados</b>		
<b>Promedio</b>	49	896,69
<b>Desviación estándar</b>	1	0,02
<b>Coficiente de variación</b>	$2 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-5}$

#### 5.4 Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar

Los productos gaseosos de la descomposición térmica de los asfaltenos, identificados mediante QMS<sup>2</sup>, se muestran en la tabla 15.

En el anexo 6 se muestran los espectros de masas del gas posible según la relación carga/masa.

Tabla 15. Posibles gases del análisis de QMS.

Patrón de fraccionamiento	Posible gas
2	H <sub>2</sub>
40	Ar
15	CH <sub>4</sub>
18	H <sub>2</sub> O
28	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
29	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
34	H <sub>2</sub> S
44	CO <sub>2</sub>
44	SO
64	SO <sub>2</sub>
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>

Cabe destacar que los asfaltenos sometidos a altas temperaturas experimentan reacciones de craqueo. En dichas reacciones, las probabilidades de rompimiento de estructuras son de la siguiente manera: alcanos de baja masa molecular > alquenos > naftenos > aromáticos. Cuando el craqueo ocurre en las estructuras aromáticas, es que la descomposición del esqueleto hidrocarbonáceo del asfaleno se produce a mayores temperaturas.

---

<sup>2</sup> Para una mayor resolución de los compuestos gaseosos de baja concentración, el patrón de fraccionamiento fue multiplicado por un factor numérico; y así dichos compuestos fueron comparables cualitativamente.

A continuación se presentaran los resultados del análisis de espectroscopía cuadrupolar de los cinco pozos en estudio.

### **-Pozo FT-1E**

La figura 74 presenta el registro de espectroscopía cuadrupolar de muestras de asfalteno del pozo FT-1E a diferentes profundidades. Se observa que en la tercera etapa ocurre la máxima generación de gases debido a la descomposición del esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno, donde se observan la generación de los productos gaseosos de estructuras aromáticas como tolueno y benceno (masa/carga 78 y 92, respectivamente), motivado a la expulsión de los mismos de su estructura. También se observan los compuestos gaseosos de alcanos de baja masa molecular como el metano, etano y propano (masa/carga 15, 28 y 29, respectivamente), y por último se observa la curva del compuesto gaseoso de la masa/carga 2 que de acuerdo a la tabla 15 es el gas H<sub>2</sub> como producto terminal de la descomposición del asfalteno a los 800°C.

El análisis QMS para las muestras de las figuras 74A, 74B y 74C indican que en la primera etapa no ocurre una generación de gases considerables y es en la segunda etapa (alrededor de 280°C), cuando ocurre la generación de los mismos, observándose la emisión del compuesto gaseoso con la relación masa/carga de 64 atribuida al gas SO<sub>2</sub> (este tiene un pico de mayor generación a los 300°C). Se observa de igual manera la generación del compuesto gaseoso con la relación masa/carga de 34 atribuida al gas H<sub>2</sub>S pudiendo corroborar la presencia del azufre en la estructura del asfalteno.

El registro de QMS en la muestra de asfalteno de la figura 74B la generación del SO<sub>2</sub> es mayor que la profundidad anterior, posiblemente porque hay más presencia de compuestos con enlaces de azufre. El observado en la figura 74C, la intensidad de generación este gas comienza a disminuir siendo por ultimo en las figuras 74D y 74E que partir de aproximadamente 320°C (2da etapa) ocurre la emisión de este gas obteniéndose un solo pico de mayor generación a dicha temperatura.

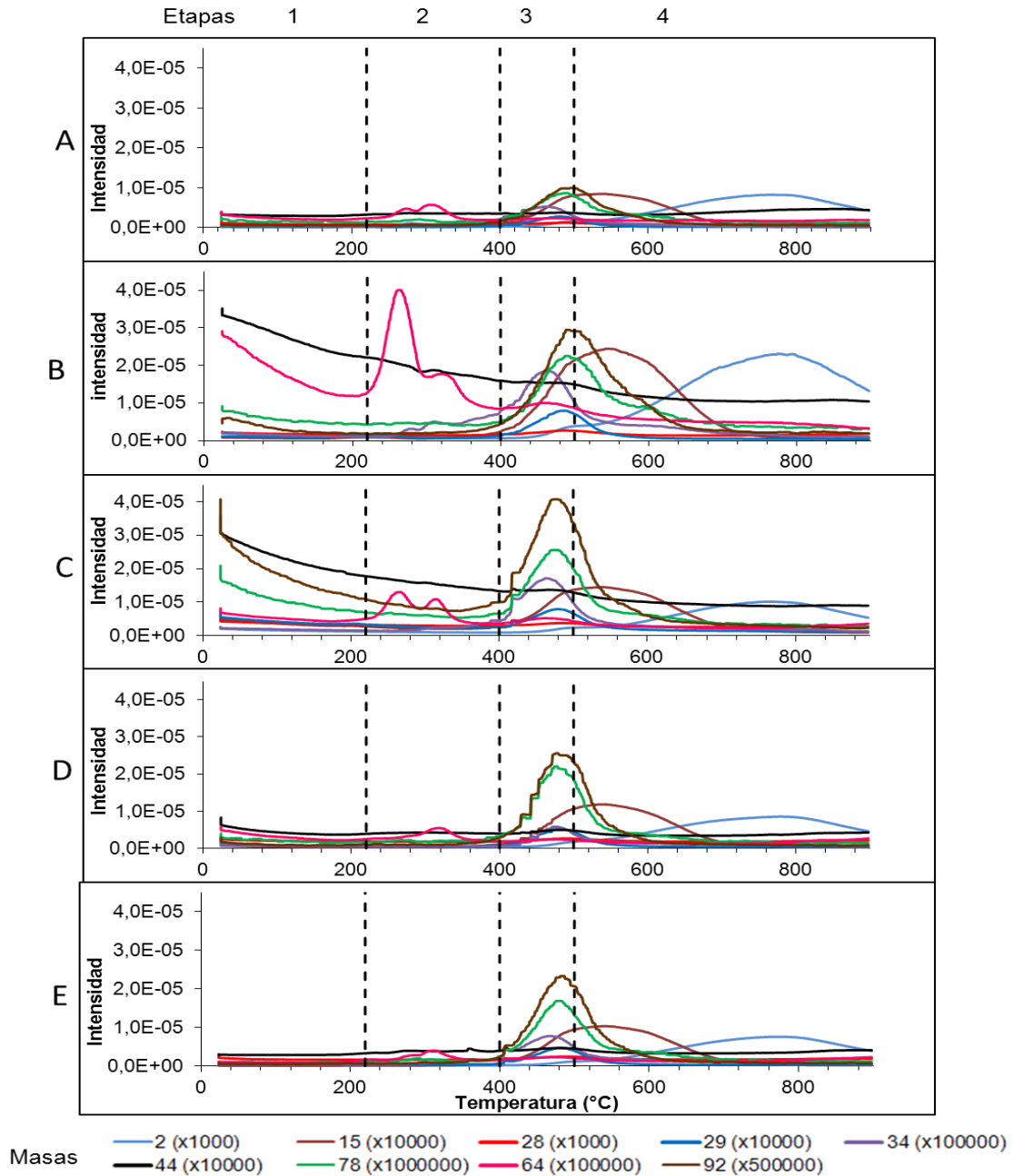


Figura 74. Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del Pozo FT-1E A.) 1767 ft (538,6 m) B.) 1904 ft (580,3 m) C.) 2018 ft (615,1m) D.) 2315 ft (705,6 m) E.) 2499 ft (761,7m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

### **-Pozo FN-19**

La figura 75 presenta el registro de espectroscopía cuadrupolar de muestras de asfalteno del pozo FN-19 a diferentes profundidades. En este pozo se observa que en la primera y segunda etapa no hay una generación considerable de gases. En la tercera es donde se muestra la emisión de los compuestos gaseosos como tolueno y benceno (masa/carga 78 y 92 respectivamente) por la descomposición del esqueleto aromático del asfalteno. También se observa la generación alcanos de bajo masa molecular metano, etano y propano ( $m/z$  15, 28 y 29 respectivamente), y por último la curva de la  $m/z$  2 que de acuerdo a la tabla 15 es el gas  $H_2$  como producto terminal de descomposición de asfalteno a los  $800^\circ C$ .

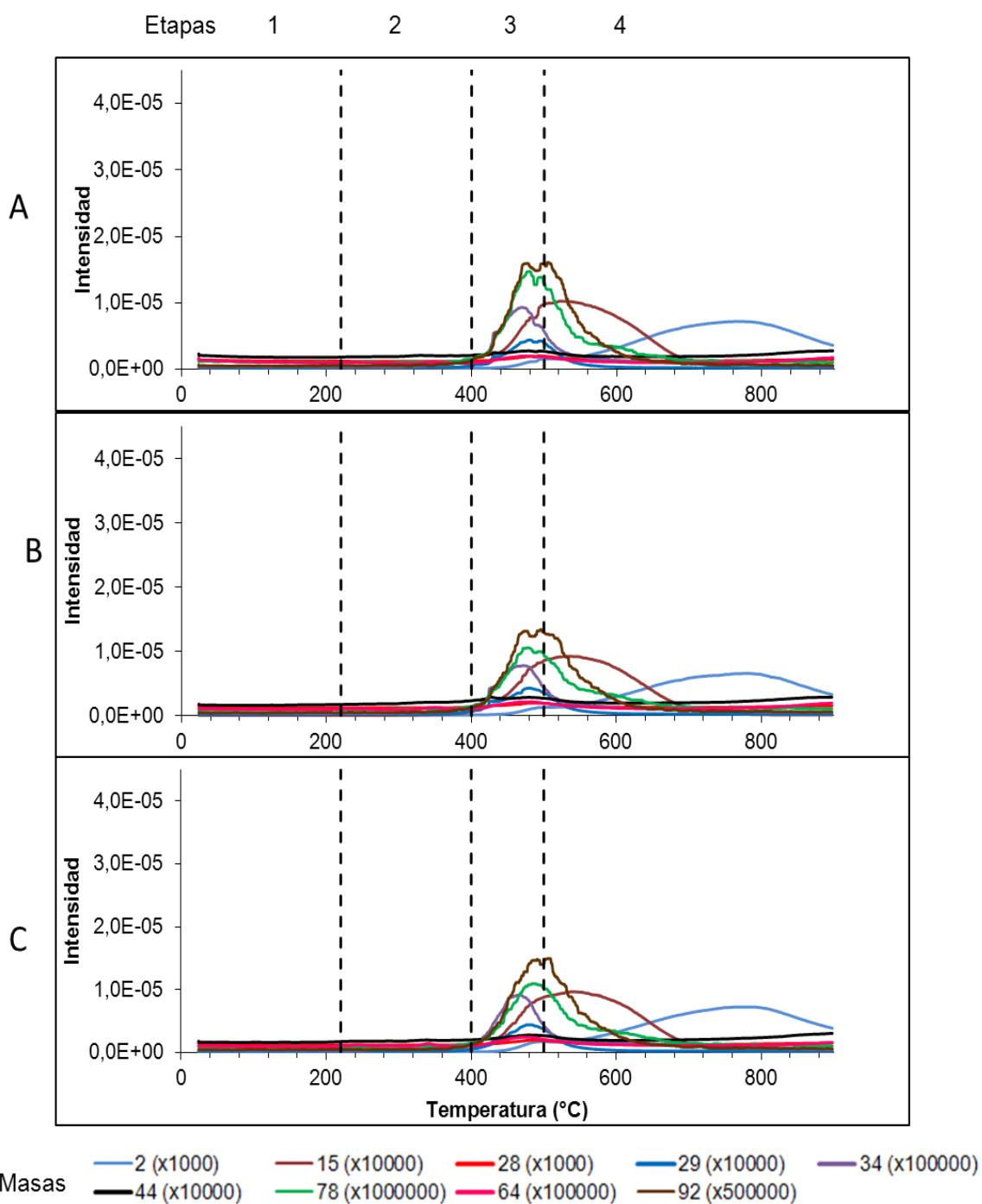


Figura 75. Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del Pozo FN-19 A.) 1845 ft (562,4 m) B.) 1991 ft (606,9 m) C.) 2103 ft (641 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

## -Pozo FN-86

La figura 76 presenta el registro de espectroscopía cuadrupolar de muestras de asfalteno del pozo FN-86 a diferentes profundidades. En este pozo como en el pozo anterior se observa que en la primera y segunda etapa no hay una generación considerable de gases, y es en la tercera etapa donde es la máxima generación de gases motivado a la descomposición del esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno, donde se muestra la emisión de los compuestos aromáticos tolueno y el benceno ( $m/z$  78 y 92 respectivamente), y la generación de alcanos de bajo masa molecular metano, etano y propano ( $m/z$  15, 28 y 29 respectivamente). Por último la curva de la  $m/z$  2 que de acuerdo a la tabla 15 es el gas  $H_2$  como producto terminal de descomposición de asfalteno a los  $800^\circ C$ .

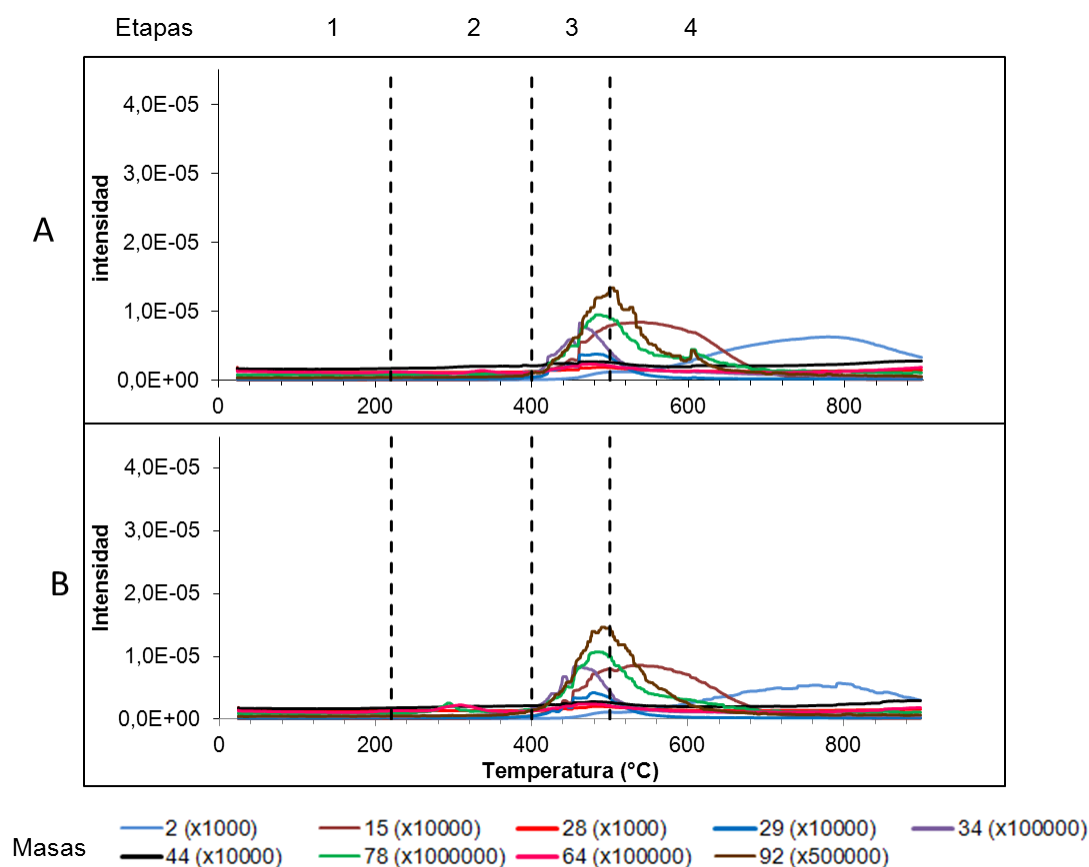


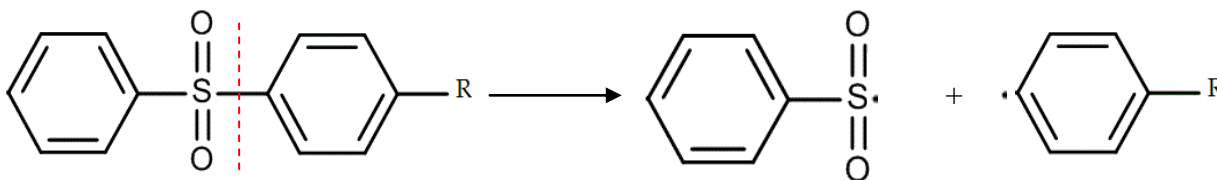
Figura 76. Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del Pozo FN-86 A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983).

## -Pozo HA-5

La figura 77 se presenta el registro de espectroscopía cuadrupolar de muestras de asfalteno del pozo HA-5 a diferentes profundidades. En este pozo como en los pozos anteriores, en la primera y segunda etapa no hay una generación considerable de gases. Es en la tercera etapa donde ocurre la máxima generación de los mismos motivado a la descomposición del esqueleto aromático del asfalteno. En esta etapa se observan los compuestos gaseosos como tolueno, benceno y alcanos de baja masa molecular.

Cabe destacar que la muestra más somera de este pozo a 1092 ft, observada en la figura 77A el análisis QMS indicó que a partir de aproximadamente 320°C (2da etapa) hay generación del compuesto gaseoso SO<sub>2</sub>, obteniéndose un pico de mayor generación a los 480°C (descomposición del asfalteno) con una gran intensidad. Según Machín *et al.*, (2012) las posibles reacciones para las señales gaseosas, producen radicales libres que se estabilizan por resonancia; por tal motivo quien suscribe propone la ecuación 1, para la generación del compuesto gaseoso de la relación masa/carga de 64 que de acuerdo a la tabla 15 es atribuida al gas SO<sub>2</sub>, que se encuentra presente en la tercera etapa de descomposición de asfalteno, que de acuerdo a Calderón y Cotte (1983), corresponde a la máxima generación de gases motivado a la descomposición del esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno.

### Ecuación 1:



La diferencia de este resultado con respecto a la del primer pozo (FT-1E) es que el SO<sub>2</sub> formado en la segunda etapa está relacionado con los enlaces de la periferia del asfalteno (grupos funcionales como sustituyentes) y el formado en la tercera etapa está relacionado con la estructura aromática del asfalteno.

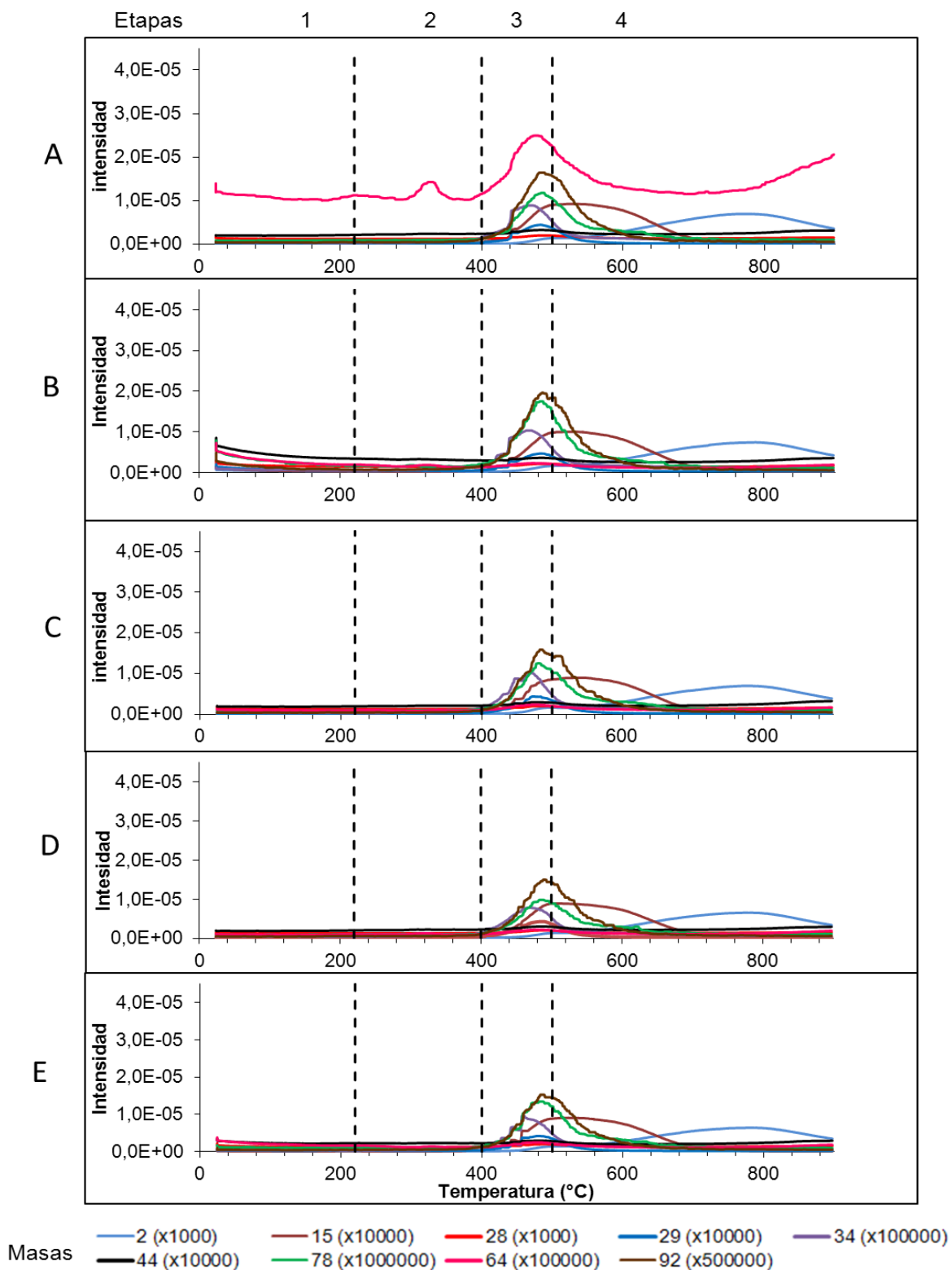


Figura 77. Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del Pozo HA-5 A.) 1092 ft (332,8 m), B.) 1222 ft (372,5 m), C.) 1342 ft (402 m), D.) 1449 ft (441,7 m), E.) 1562 ft (476,1 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983)

## -Pozo AL-1

La figura 78 presenta el registro de espectroscopía cuadrupolar de muestras de asfalteno del pozo AL-1 a diferentes profundidades. En este pozo se observa el mismo comportamiento que en la mayoría de las muestras de los pozos anteriores, los gases predominantes en la tercera etapa son tolueno, benceno y en menor proporción alcanos de baja masa molecular. La cantidad de gases derivados del benceno es mucho mayor que en otros pozos.

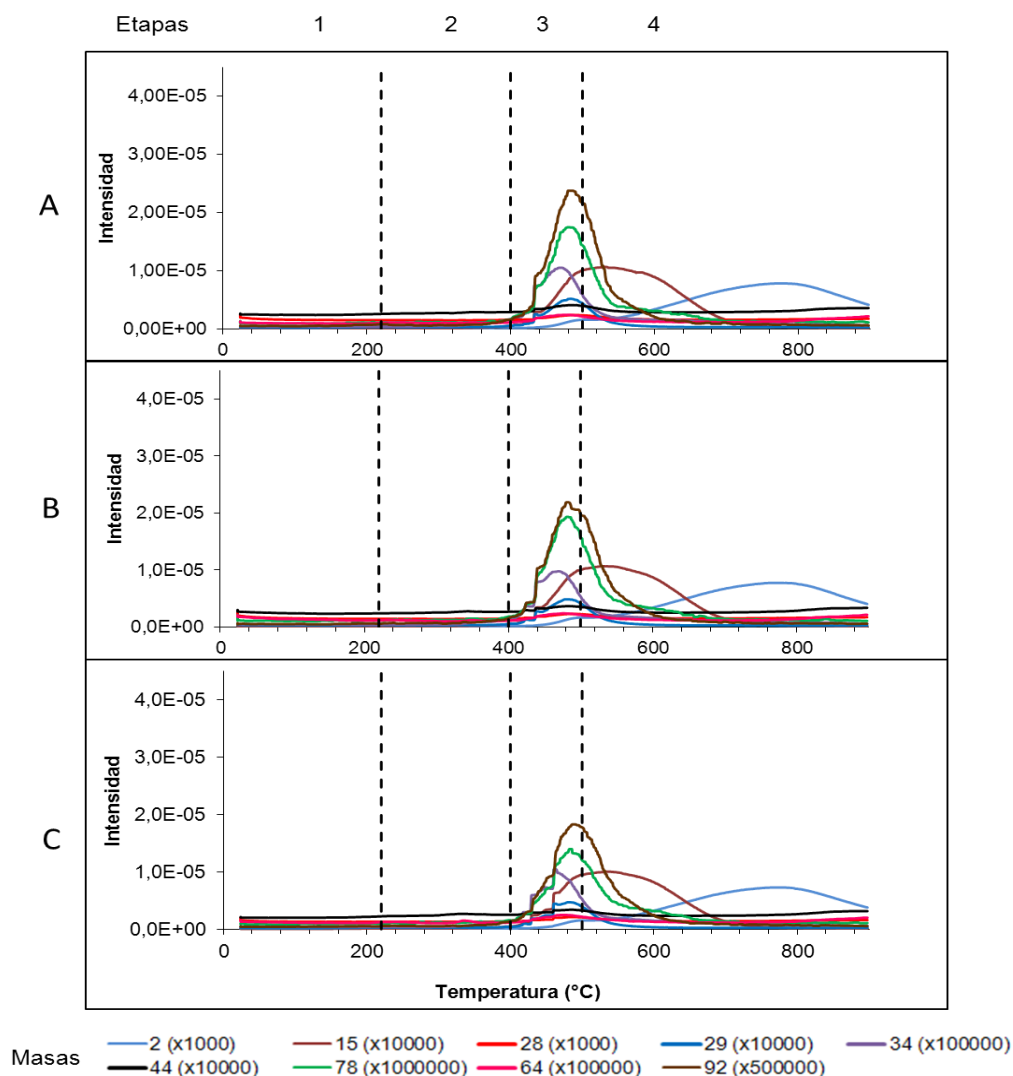
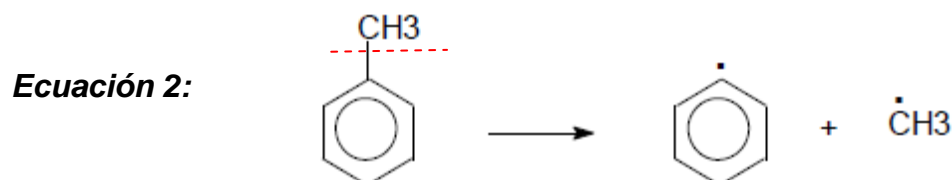
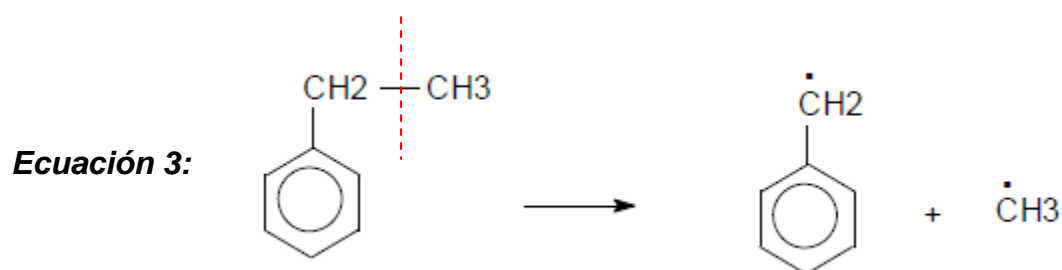


Figura 78. Registro de espectroscopía de masa cuadrupolar a diferentes profundidades del Pozo AL-1 A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m). Líneas segmentadas indican etapas de descomposición según Calderón y Cotte (1983)

Según Machín *et al.*, (2012) las posibles reacciones para las señales gaseosas de los alcanos metano, etano y propano, se deduce que sean por dos fuentes para su generación. Una por medio de la ecuación 2 donde la generación de metano (alcano de menor masa molecular) es a través de rupturas de enlaces entre un carbono fenílico y un carbono alifático



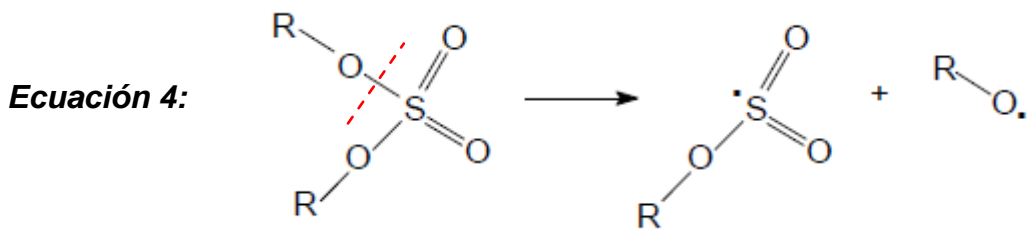
La otra posible por medio de la ecuación 3 donde la fuente de metano puede ser a través de rupturas de enlaces entre carbonos alifáticos:



Este mecanismo de reacción puede explicar de igual manera la generación de los alcanos etano y propano en el sistema.

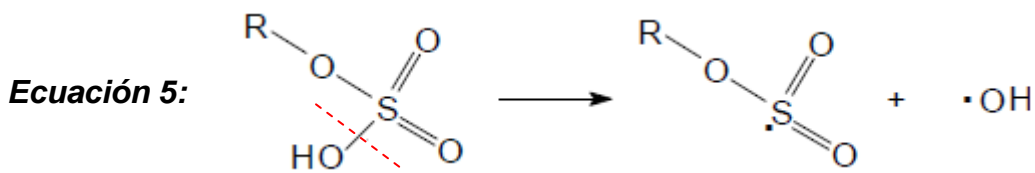
Para el caso de la generación del SO<sub>2</sub> se tienen varios posibles orígenes. Los compuestos que pueden dar SO<sub>2</sub> (cuando se descomponen vía pirolítica) son: a) sulfatos, b) ácidos sulfónicos, y c) sulfonas los cuales son compuestos que pueden estar presentes en el crudo (Speight, 2007).

A.) Por medio de la ecuación 4 se describe el caso de un compuesto de partida tipo sulfato, se propone la siguiente reacción como responsable de la aparición del SO<sub>2</sub>:

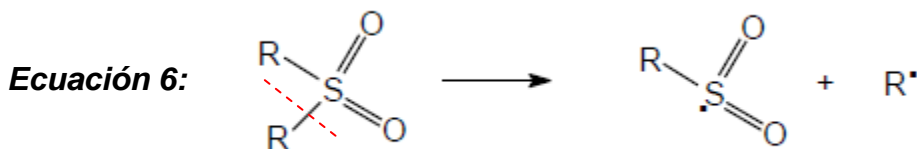


Donde R puede ser un grupo alifático o un compuesto aromático.

b.) Para el caso de un compuesto de partida tipo ácido sulfónico por medio de la ecuación 5, se propone la siguiente reacción:



Y por último C.) Para el caso de un compuesto de partida tipo sulfona por medio de la ecuación 6, se propone la siguiente reacción:



Las etapas de descomposición del asfalteno de acuerdo a la generación de los gases:

**1era etapa:** <220°C no hay generación de gases (en esta etapa si los asfaltenos presentan impurezas pueden ser eliminadas de acuerdo a su punto de fusión)

**2da etapa:** 220°C y 400°C en algunas muestras en estudio esta etapa se caracterizó por presentar la generación de la m/z 64 atribuida al gas SO<sub>2</sub>

**3ra etapa:** entre 400°C y 500°C es la etapa caracterizada por la máxima generación de gases por la descomposición del esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno,

destacándose la presencia de gases aromáticos como tolueno y benceno y alcanos de bajo masa molecular como el metano, etano y propano

**4ta etapa:** a temperaturas  $>500^{\circ}\text{C}$  es la etapa donde ya queda el residuo coque, y se observa también el desprendimiento de la masa 2 atribuida al gas  $\text{H}_2$ .

## INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS

En la figura 79 se ilustra el porcentaje de residuo a diferentes profundidades vs el nivel de biodegradación empleando la escala de MANCO, observándose que no hay correlación entre estos parámetros, ya que la variación del porcentaje de residuo no depende la profundidad, y el vector MANCO esta alterado en su secuencia con un comportamiento inusual en los patrones de biodegradación, lo que indica que la composición en los biomarcadores de los crudos es diferente, por lo tanto debe existir diferencias entre las muestras de asfaltenos posiblemente debido a la mezcla de crudos o al proceso que originó la mezcla de señales de biomarcadores así pertenezcan a un mismo pozo.

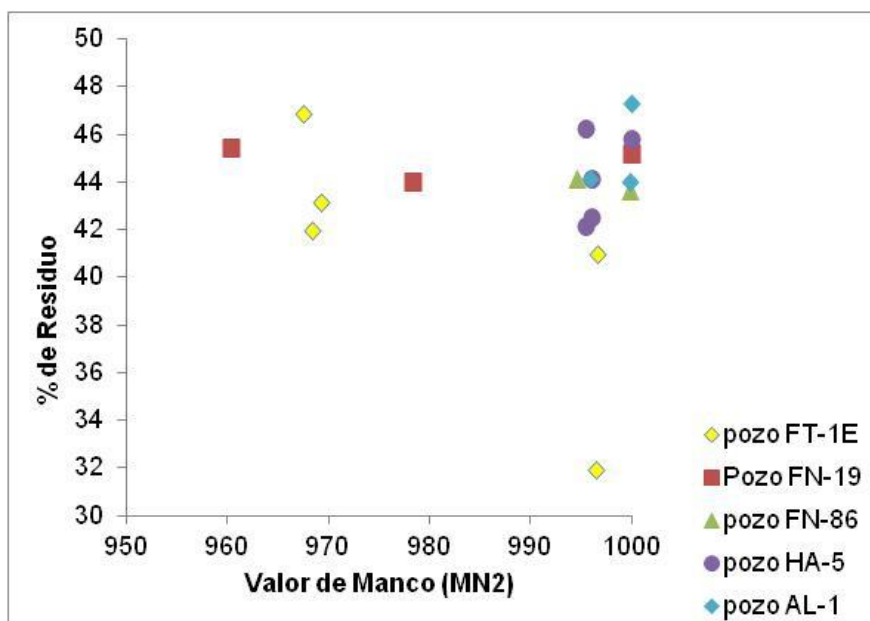


Figura 79. Gráfico de valor de MANCO vs % RESIDUO de los diferentes pozos en estudio

En la figura 80 se observan los porcentajes de residuo de las muestras de asfalto con respecto a la profundidad. Recalcando que las líneas perpendiculares significan límites entre las formaciones. En el pozo FT-1E las muestras no presentaron un porcentaje residual constante y no se observó una tendencia clara, ya que los valores dieron resultados que tendieron a aumentar y disminuir con el aumento de la profundidad. De igual manera ocurre con los gráficos del pozo HA-5 y del pozo FN-19 que no siguen un patrón constante de porcentaje de residuo.

En los gráficos del pozo AL-1 el porcentaje de residuo de la muestra más somera presentó un valor aproximado de 42% luego con la segunda y la tercera muestra dio como resultado para ambas un valor de 44%. Por último en los gráficos del pozo FN- 86 donde solo se analizaron dos muestras, se observó que la muestra más somera presentó un porcentaje de residuo mayor con respecto a la muestra más profunda.

W

E

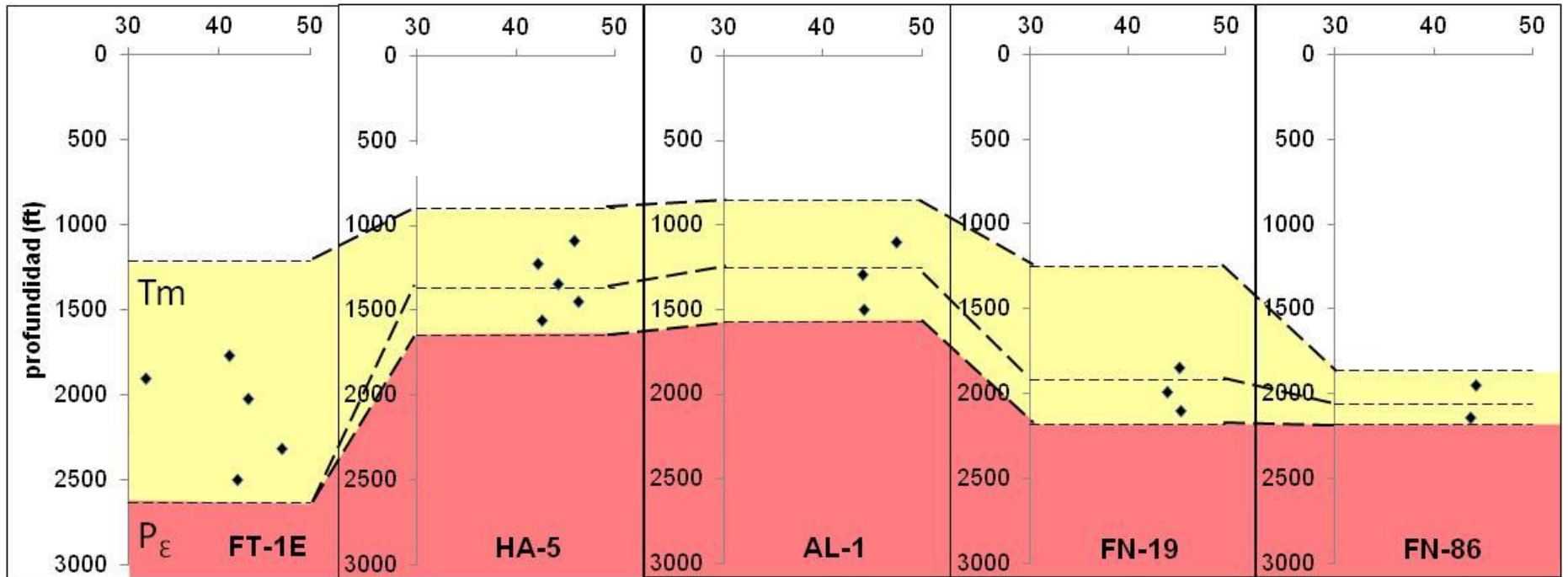


Figura 80. Gráficos de porcentaje de residuo de las muestras de asfalto vs profundidad de los pozos. Edades de las formaciones P<sub>ε</sub>: Precámbrico, basamento ígneo metamórfico; Tm: Terciario superior, Mioceno.

En la figura 81 se observan las temperaturas mínima de descomposición de las muestras de asfalteno con el aumento de la profundidad.

En el pozo FT-1E las muestras más someras presentaron una temperatura mínima de descomposición menor en comparación con las otras tres muestras. Respecto a los gráficos del pozo AL-1 y FN-19 no se observó una tendencia clara en cuanto a la temperatura mínima de descomposición; En cambio en el pozo HA-5 se observa que la muestra más somera fue la que presentó una temperatura mínima de descomposición mayor y a medida que la profundidad se hacía mayor la temperatura mínima de descomposición disminuía. En el grafico del pozo FN-86, donde solo se estudiaron dos muestras no se puede distinguir una tendencia y lo único que se puede observar es que la muestra a una menor profundidad es la que presentó una temperatura mínima de descomposición mayor que la muestra más profunda.

Cabe destacar que la temperatura mínima de descomposición del asfalteno indica que tan estable es este térmicamente, y los que presentan mayor temperatura al inicio de descomposición son los que muestran una mayor estabilidad térmica. Se recalca que esto no tuvo correlación ya que no se observó una tendencia clara con el aumento de la profundidad donde se encontraban las muestras

No fue posible evidenciar correlación de los parámetros de TGA, porcentaje de residuo y temperatura mínima de descomposición, con los valores de biodegradación de la escala MANCO debido a que las muestras analizadas son resultado de mezclas de crudos o de procesos atípicos de biodegradación en el yacimiento. Cabe destacar que se pretendía evidenciar si la técnica del TGA podía ser correlacionada con los avances de la biodegradación en el yacimiento, analizando los compuestos más resistentes del crudo como lo son los asfaltenos. Aunque se esperaba que estos compuestos no alteraran sus propiedades por los procesos que ocurren en el yacimiento, se piensa que al presentar diferencias en base a su polaridad, debido a los compuestos situados en la periferia de los mismos, sus propiedades también deben ser ligeramente diferentes y pueden estar expuestos a ligeros cambios estructurales. Sin embargo, las heterogeneidades del área de estudio y la información de yacimiento en

cuanto a los llenados diferentes demostraron procesos inusuales, consiguiendo que los resultados interpretados tuvieran un grado de incertidumbre, por lo cual no se pudo responder claramente la interrogante planteada en esta investigación.

Por otra parte, el estudio no convencional para la caracterización de estas muestras mostró dar datos útiles, como una técnica sencilla de caracterización cada vez de mayor importancia dentro de la industria petrolera, para entender el comportamiento de las rocas yacimiento.

W

E

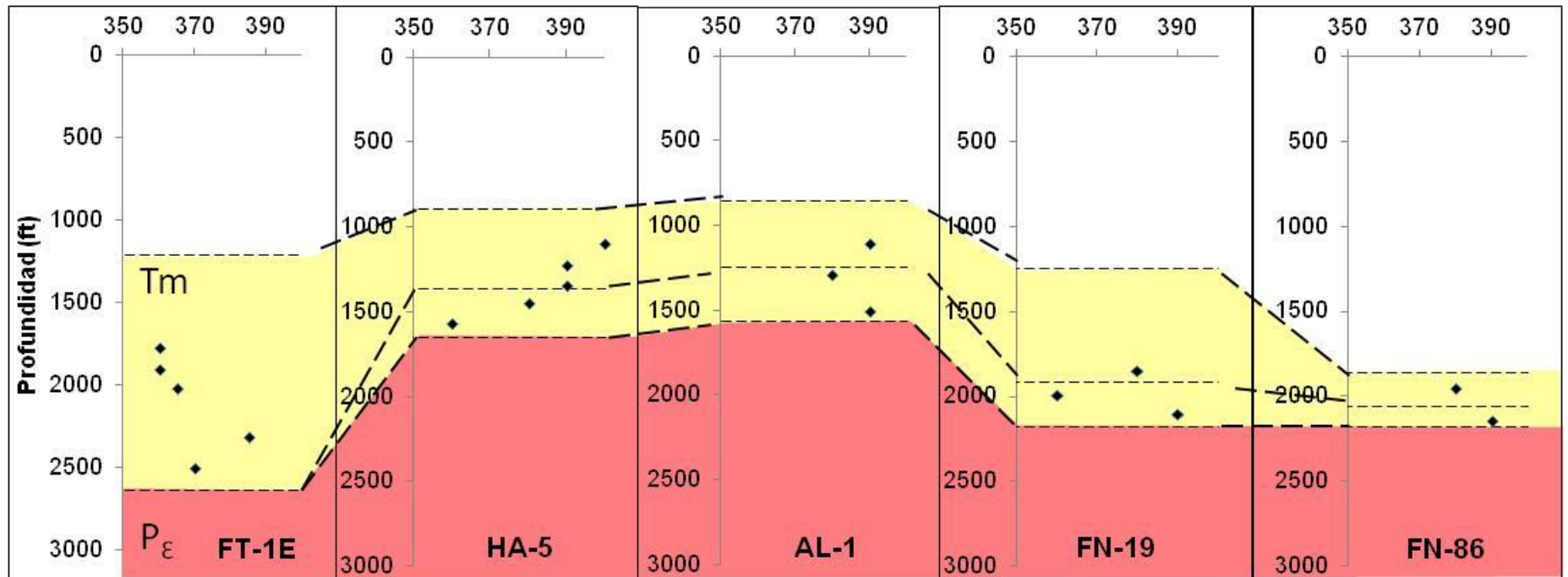


Figura 81. Gráficos de temperatura mínima de descomposición de las muestras de asfalto vs profundidad de los pozos. Edades de las formaciones P<sub>ε</sub>: Precámbrico, Basamento ígneo metamórfico; Tm: Terciario superior, Mioceno.

La figura 82 presenta el mapa con la ubicación espacial de los pozos con la generación del compuesto gaseoso de relación masa/carga 64, atribuida de acuerdo a la tabla 15 a la generación del gas  $\text{SO}_2$  mostrado en las muestras a diferentes profundidades. Se representó este gas motivado a que este es poco común encontrarlo en la estructura del asfalteno. Se aprecia que en el pozo FT-1E fue el que presentó la mayor cantidad de generación de este gas en la 2da etapa, posiblemente debido a la ruptura de enlaces de azufre en la periferia del asfalteno, en contraste con los otros pozos que no mostraron una generación significativa de este gas en ninguna de las etapas.

En el pozo HA-5 en la muestra más somera (profundidad 1092 ft (332,8 m), fue la que presentó la generación de este gas en la 3era etapa infiriendo, que el tipo de enlace del azufre en esta muestra en particular está asociado al esqueleto hidrocarbonáceo del asfalteno. Cabe destacar que la FPO no contiene yacimientos homogéneos, y en él se encuentra una gran cantidad de sistemas de fallas y facies sedimentarias y aunque en todos los pozos presentaron pequeñas cantidades de  $\text{SO}_2$ , fue en el pozo FT-1E donde se generó la mayor cantidad de mismo.

Una vez discutidos los resultados adquiridos en esta investigación, a continuación se presentaran las conclusiones extraídas, seguidas por las recomendaciones, con el fin que se pueda dar continuidad al proyecto, así como mostrar los beneficios obtenidos.

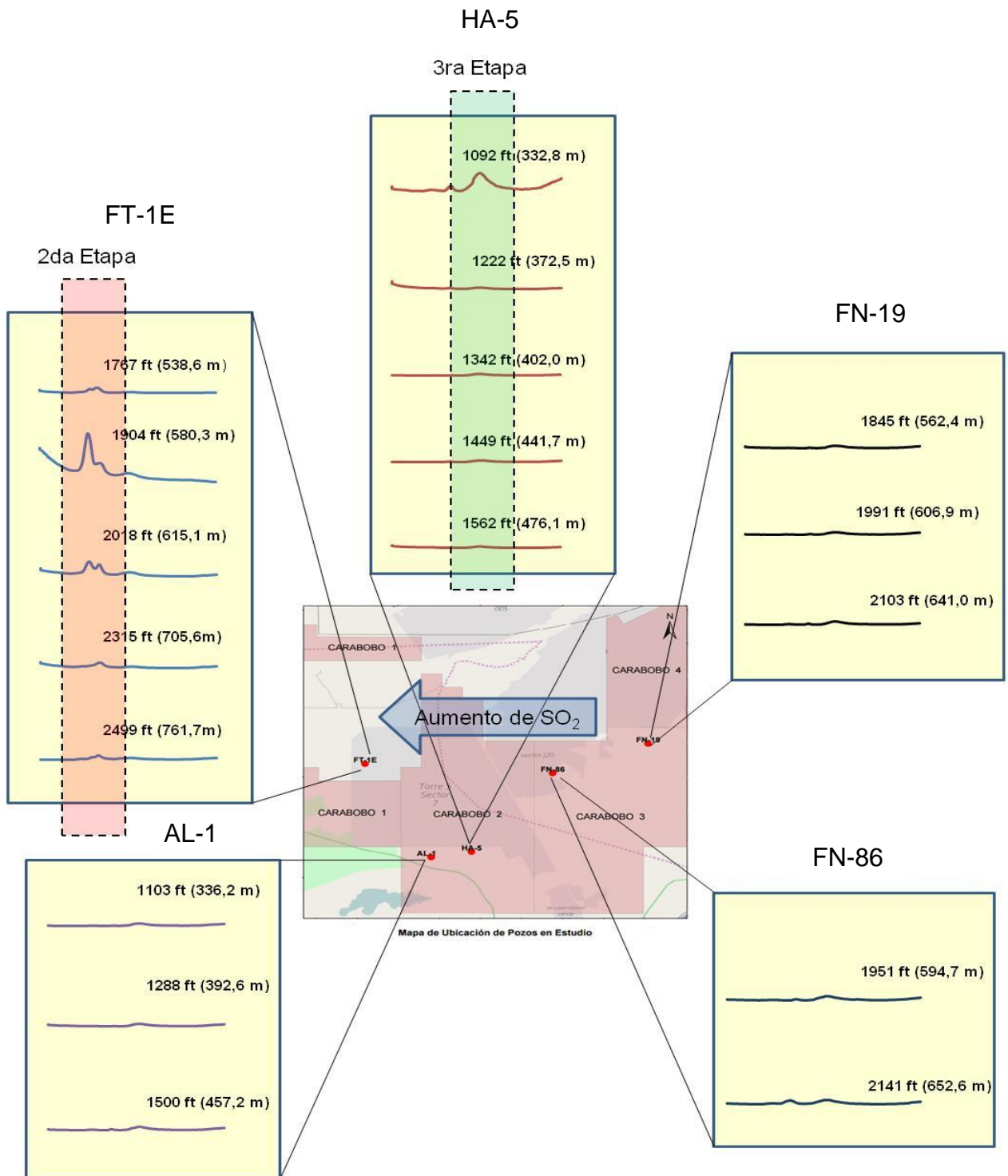


Figura 82. Mapa con la generación de SO<sub>2</sub> de los distintos pozos en estudio.

## CONCLUSIONES

1. De acuerdo con el TGA las muestras de asfaltenos de los pozos estudiados no mostraron diferencias apreciables en cuanto a su comportamiento térmico. Sin embargo, mediante el análisis de DSC se logró evidenciar diferencias sutiles asociadas con la estructuras de los asfaltenos a lo largo de cada pozo.
2. Se observó la presencia de compuestos aromáticos como tolueno y benceno *n*-alcanos de bajo peso molecular como el metano, etano y propano en la 3era etapa (la cual es la etapa de máxima generación de gases).
3. El pozo FT-1E fue el que presento la máxima generación de SO<sub>2</sub> en la 2da etapa de descomposición del asfalteno posiblemente atribuido a enlaces de compuestos de azufre en la periferia del asfalteno.
4. De acuerdo con las escalas de (Peters y Moldowan (1993), Wenger *et al.*, (2002) y Larter *et al.*, (2012) las muestras presentan altos niveles de biodegradación (severo / MN<sub>2</sub>>950 respectivamente). Adicionalmente se infiere una mezcla de crudos con diferentes niveles de biodegradación producto del llenado del yacimiento en tiempos diferentes.
5. No se encontró correlación entre la técnica de TGA y el parámetro de biodegradación en las muestras estudiadas debido a la posible mezcla de crudos o al proceso inusual presente en el yacimiento.

## RECOMENDACIONES

1. Realizar la integración de las áreas de las curvas del QMS para obtener valores cuantitativos y así conocer la cantidad y/o concentraciones de los productos gaseosos de la pirolisis
2. Realizar los estudios para otros pozos de la FPO mediante otras técnicas analíticas.
3. Realizar más de una escala de biodegradación para asignar un nivel de alteración para estos tipos de fluidos, es decir tanto la escala de biodegradación de Larter *et al.*, (2012) como la de Peters y Moldowan (1993) y la de Wenger *et al.*, (2002).
4. Verificar mediante la geología estructural de la zona de estudio, las diferentes variaciones de los resultados.

## BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo S., Gutiérrez L. Escobar G. (1982). Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco. *Acta científica Venezolana*, vol. 33, nro. 6, 440- 444 p.
- Acevedo, S., Mendez, B., Rojas, A., Layrisse, I., Rivas, H. (1985). Asphaltenes and resins from Orinoco basin. *Energy and Fuels*, vol. 64, 1741-1747 p.
- Acevedo, S., Castro, A., Vasqu ez, E., Marcano, F., Ranaudo, M. (2010). Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility. *Energy and Fuels*, vol. 24, 5921–5933 p.
- Audemard, F., Azpirtxaga, 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. 70-107 p.
- Bailey N., Jobson A. Rogers M. (1973). Bacterial degradation of crude oils: Comparison of field and experimental. *Chemical Geologic*, vol. 11, no. 2, 203-221 p.
- Barbierii, E. (1998). El pozo ilustrado. Cuarta edición. PDVSA, Programa de Educación Petrolera, 669 p.
- Behar, F., Pelet, R., Roucache, J. (1984). Geochemistry of asphaltenes. *Organic Geochemistry*, vol. 6, 587-595 p.
- Behar, F., Vandenbroucke, M. (1987). Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, vol. 11, 15-24 p.
- Bonnamy, S., Oberlin, A., Behar, F. (1986). Geochemical study of a series of biodegradaded oils microtexture and structure of their coked asphaltenes. *Organic Geochemistry*, vol. 11, 1-13p.
- Brown, T., LeMay E., Bursten, B., Burdge, J. (2004). *Química la Ciencia Central*. Novena edición. Prentice Hall. México. 1555 p
- Brown, M. (2004). *Introduction to termal analysis, tecniques and applications*. Primera edición. Kluwer Academic Publishers. New York. 264 p

- Caballero, V. Castillo, J., Ranaudo, M., Gutiérrez, H. (2013). Estudio de la cinética de agregación de asfaltenos de crudos Furrial y Cerro Negro mediante dispersión de luz. *Revista Facultad de Ingeniería UCV*, vol.28 nro.3, 47-53 p.
- Calderón, J., Cotte, E. (1983). Termogravimetría de los asfaltenos de Boscán. *Revista técnica Intevep*, vol. 3.no. 1, 69-82 p.
- Cassani, F., Eglinton, G. (1991). Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils, 2. Molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology*, vol.91, 315-333 p.
- Conan, J. (1984). Biodegradation of crudes oil in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol. 1. 299-335 p.
- Curtis, C., Decoster, E., Guzmán, A., Huggins, C., Mike, L., Kupsh, N., Linares, L., Rough H., Waite, M. (2002). Yacimientos de crudo pesado. *Oilfield Review, Schlumberger Oilfield Services Company*, vol 14, 30-51 p.
- Durand, E., Clemancey, M., Lancelin, J., Erstraete J., Espinot, D., Quoineaud A. (2010). Effect of chemical composition on asphaltene aggregation. *Energy and fuels*, vol. 24, 1051-1062 p.
- Firoozifar, S., Foroutan, S. Foroutan, S. (2011). The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, 2044-2048p.
- Fiorillo, G. (1987). Exploration and evaluation of the Orinoco oil belt, exploration for heavy crude oil and natural bitumen, studies in geology, *The American Association of Petroleum Geologists*, vol. 25, 103-114 p.
- González, J., Iturralde, A., Picard, C. (1980). Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas. Tomo 1. Ediciones Foninves, Caracas, Venezuela. 1031 p.
- Gutiérrez, L. Ranaudo, M., Méndez, B., Acevedo, S. (2001). Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy and Fuels*, vol. 15, 624-628p.
- Gundogar, A., Kok, M. (2014). Thermal characterization combustion and kinetics of different origin crude oils. *Fuel*, vol. 123, 59-65 p.

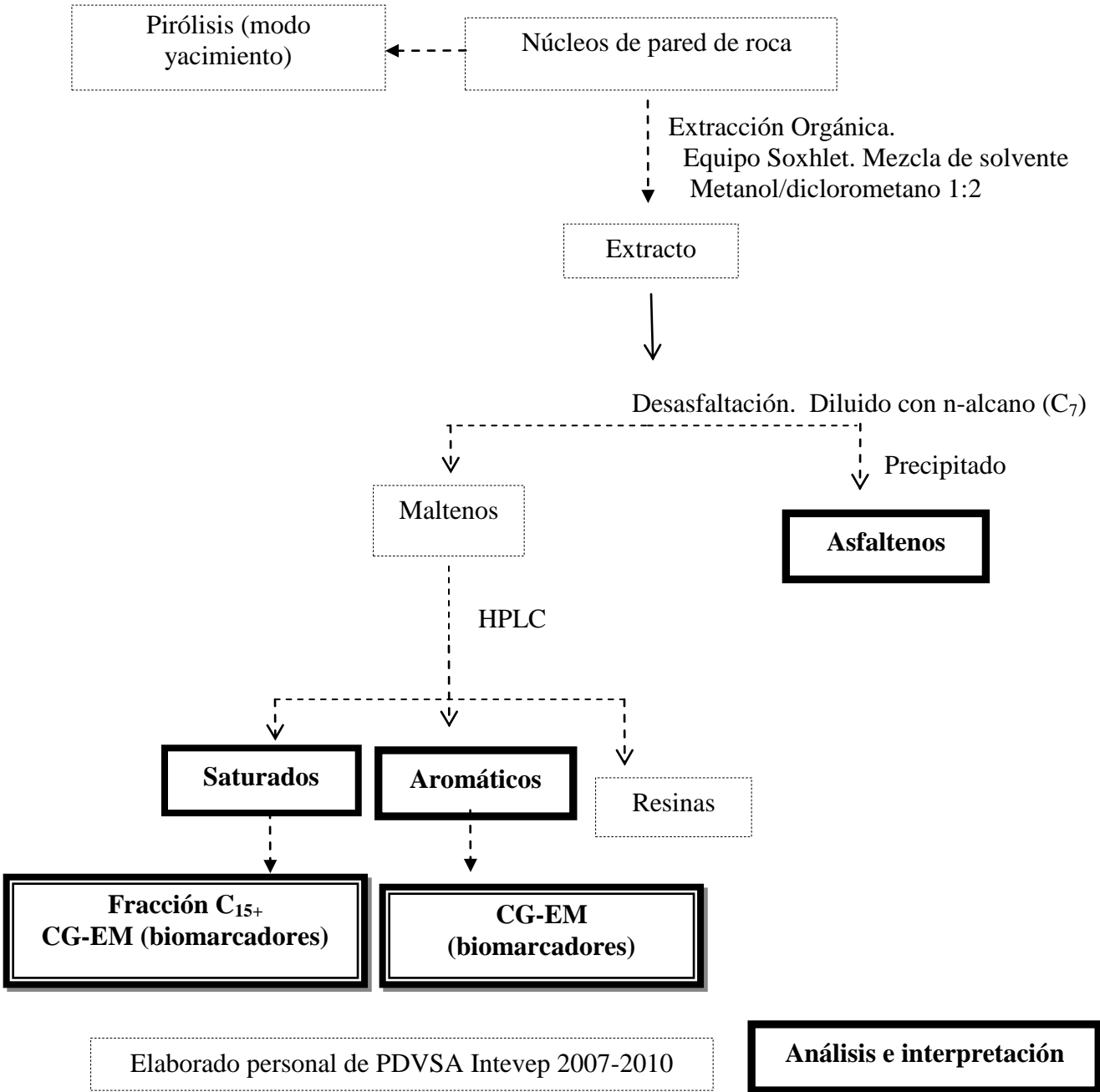
- Hunt, J. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company. Segunda edición. San Francisco, USA. 743 p.
- Kaufman, R., Ahmed A., Elsinger R. (1990). Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs. *9th Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologist and Mineralogist*, New Orleans. 263-282 p.
- Khulbe, K., Sachdev. A., Mann. R., Davis, S. (1983). TGA studies of asphaltenes derived from cold lake (Canadá) Bitumen. *Fuel Processing Technology*, vol. 8, 259-266 p.
- Killops, S., Killops V. (1993). *An Introduction to Organic Geochemistry*. Second edition. John Wiley & Sons, New York. 393 p.
- Kok, M., Gul, K. (2013). Thermal characteristics and kinetic of crude oils and SARA fractions. *Thermochimica Acta*, vol. 539, 66-70 p.
- Larter, S., Aplin, A. (1995). Reservoir Geochemistry: methods, applications and opportunities, en Cubbit, J., y England, W. (Eds), *The Geochemistry of Reservoirs*, (5-32 p.) London. Geological Society Special Publication N° 86.
- Larter, S., Aplin, A., Corbett, P., Emerton, N., Chen, M., Taylor, P. (1997). Reservoir Geochemistry: a link Reservoir geology an engineering . *Society of Petroleum Engineers* , 12-17 p
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Snowdon, L.R. (2012). A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, vol.45, 66–76 p.
- Latin Petroleum. (2011). Parte I: La Faja Petrolífera del Orinoco de Venezuela. Chevron. Repsol. Caracas, Venezuela.
- Lehne, E., Dieckmann, V. (2006). The significance of kinetic parameters and structural markers in source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens, the Duvernay Formation (WCSB). *Fuel*, vol. 86, 887–901 p.
- Liao, Z., Geng, A., Gracia, A., Creux, P., Chrostowska, A., Zhang, Y. (2005). Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene. *Organic Geochemistry*, vol. 37, 291–303p.

- López, L. (2014). Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry*, vol.66, 60-69 p.
- Machin, I., D'Elia, L. (2012). Uso de la química computacional como complemento del análisis termogravimétrico (TGA-QMS) para la asignación de grupos funcionales: Evaluación de la señal de SO<sub>2</sub> durante la pirólisis de un asfalteno. *Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis*, vol. 1, 102-111 p.
- Macko, S. Quick, R. (1986). Geochemical study of oil migration at source rock. *Organic Geochemistry*, vol. 10, 199-205 p.
- Magnier, C., Huc, Y. (1995). Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. *Organic Geochemistry*, vol. 23, 963-967 p.
- Murgich, J., Rodríguez, M. J., Aray Y. (1996). Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy and Fuels*, vol.10, 68-76 p.
- OPEC. Annual statistical bulletin (2014). Organization of the Petroleum Exporting countries. (49). 104 p.
- Palmer, S. (1984). Effect of water washing on C<sub>15+</sub> hydrocarbons fraction of crude oils from northwest Palawan, Phillipines. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, vol. 68, 137-149p.
- Pelet, R., Behar, F., Monin, J. (1986). Resins and asphaltenes in the generation of petroleum. *Organic Geochemistry*, vol. 10, 481-498 p .
- Peters, K. y Moldowan, J. (1993). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey, Prentice-Hall. 363 p.
- Peters, K., Walters, C.; Moldowan, J. (2005). The Biomarker Guide, biomarkers and isotopes in the environment and human history. Segunda edición, vol. 1 y 2 .Cambridge University Press, USA. 1155 p.
- Rouven, E. (2008). Quantification of molecular and isotopic alterations in biodegraded crude oils . Doctoral thesis to qualify for the title of Doctor of Science.Technischen Universität Berlin, Germany. 291 p
- Sampieri, R., Fernández, C., Baptista, P. (2006). Metodología de la investigación. Cuarta edición. McGraw Hill. Mexico D.F. 850p.

- Sassen, R. (1980). Biodegradation of crude and mineral deposition in a shallow Gulf Coast salt dome. *Organic Geochemistry*, vol. 2, no. 3/4, 153-166 p.
- Sheu, E., Mullins, O. (1995). Asphaltenes: fundamentals and applications. Primera edición. Springer Science. New York. 253 p.
- Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. (2001) Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw Hill. Madrid, España. 1028 p.
- Speight, J.G. (2007). The chemistry and technology of petroleum. Cuarta edición. Boca Raton, CRC Press. New York. 913 p.
- Summa, L., Goodman, E., Richardson, M., Norton, I., Green, A. (2003). Hydrocarbon system of northeastern Venezuela: Plate through molecular scale-analysis of the genesis and evolution of the Eastern Venezuela basin. *Marine and Petroleum Geology*, vol. 20, 323-349 p
- Suriñach, S., Baro, M., Bordas, S., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 31, 11-17 p
- Thomas, J. (2001). Fundamentos de engenharia de petróleo. Primera edición. Interciencia. Petrobras. Brasil. 269 p.
- Tissot, B., Welte, D. (1984). Petroleum formation and occurrence. Segunda edición. Springer-Verlag, New York. 699 p.
- Petróleos de Venezuela S.A. (2015). Informe de gestión anual 2015. Caracas: Autor, 208 p
- USGS (2009) An estimate of recoverable heavy oil resources of the Orinoco oil belt, Venezuela. Fact Sheet 2009-3028.
- Wenger L., Davis C., Isasken G. (2002). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 5, 375-383 p.
- Yen, T. Chilingarian, G. (2000). Asphaltenes and asphalts, 2. Primera edición. Elsevier Science, New York. 621 p.

# ANEXOS

## ANEXO 1. Análisis previos (Proyecto Magna Reserva 2007-2010)



## ANEXO 2. Ion m/z 191/177

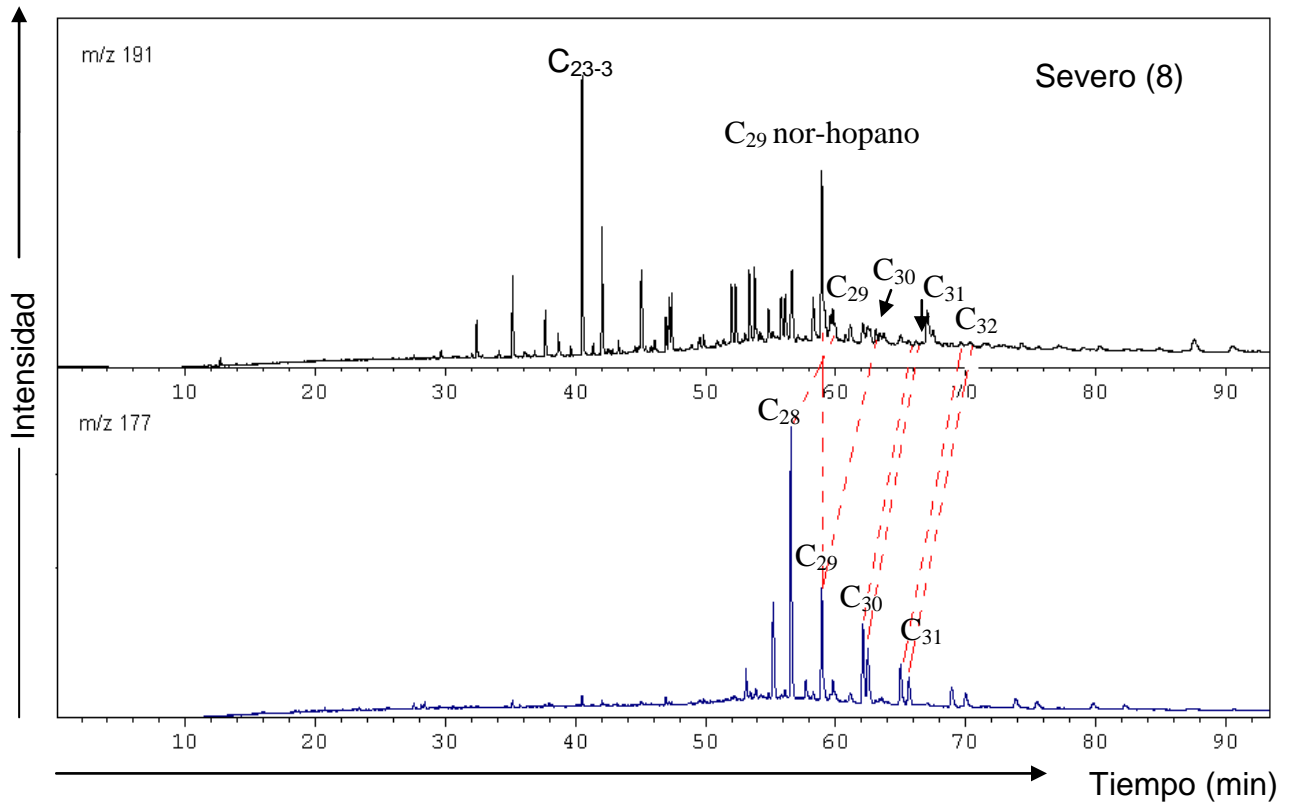


Figura 83. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1904 ft (580,3 m) del Pozo FT-1E. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

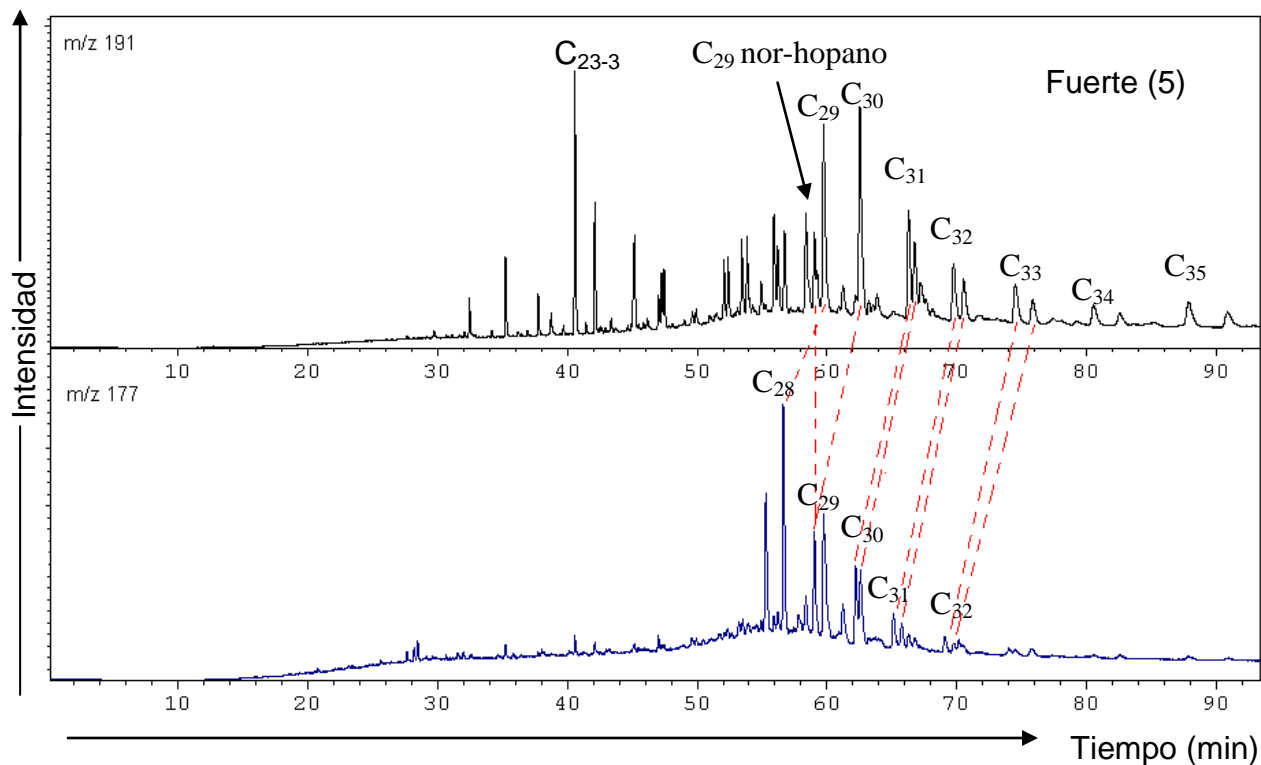


Figura 84. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion  $m/z$  191 y 177 de la muestra a la profundidad 2315 ft (705,6 m) del pozo FT-1E. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

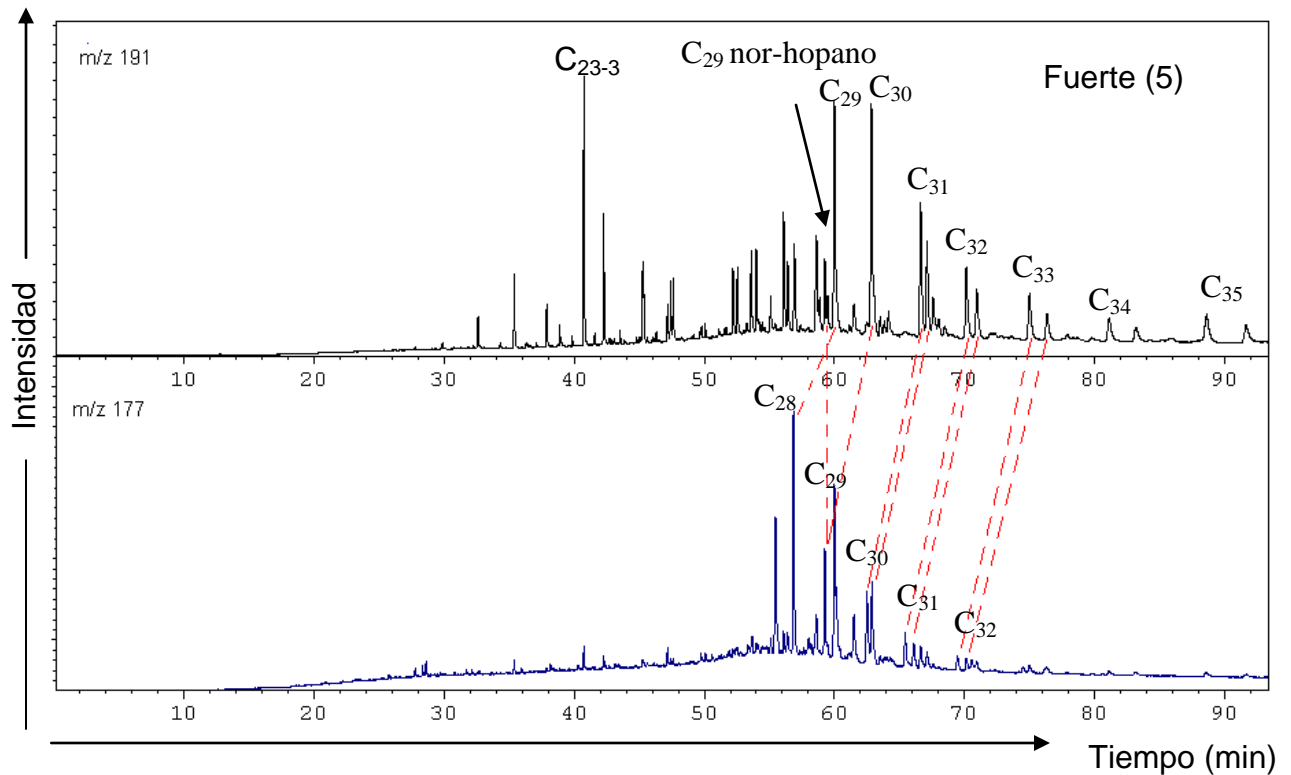


Figura 85. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2499 ft (761,7 m) del pozo FT-1E. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

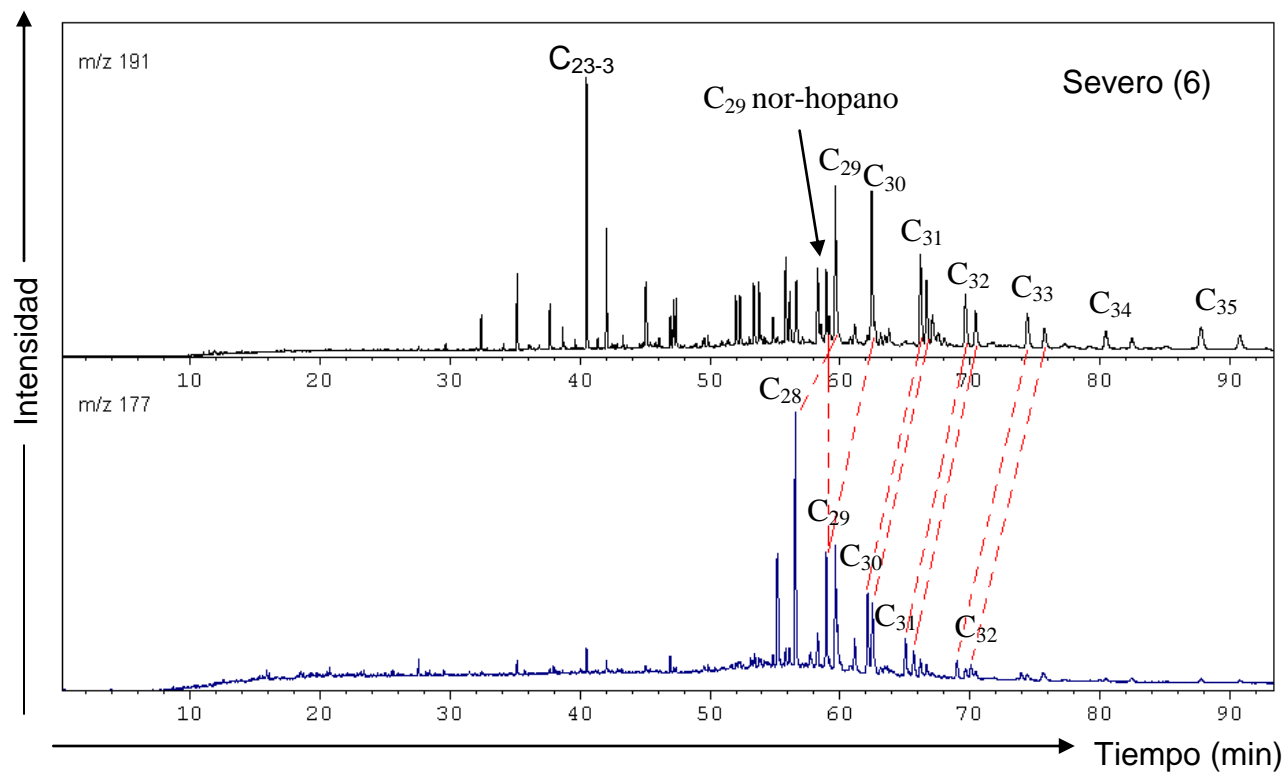


Figura 86. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1991 ft (606,9 m) del pozo FN-19. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

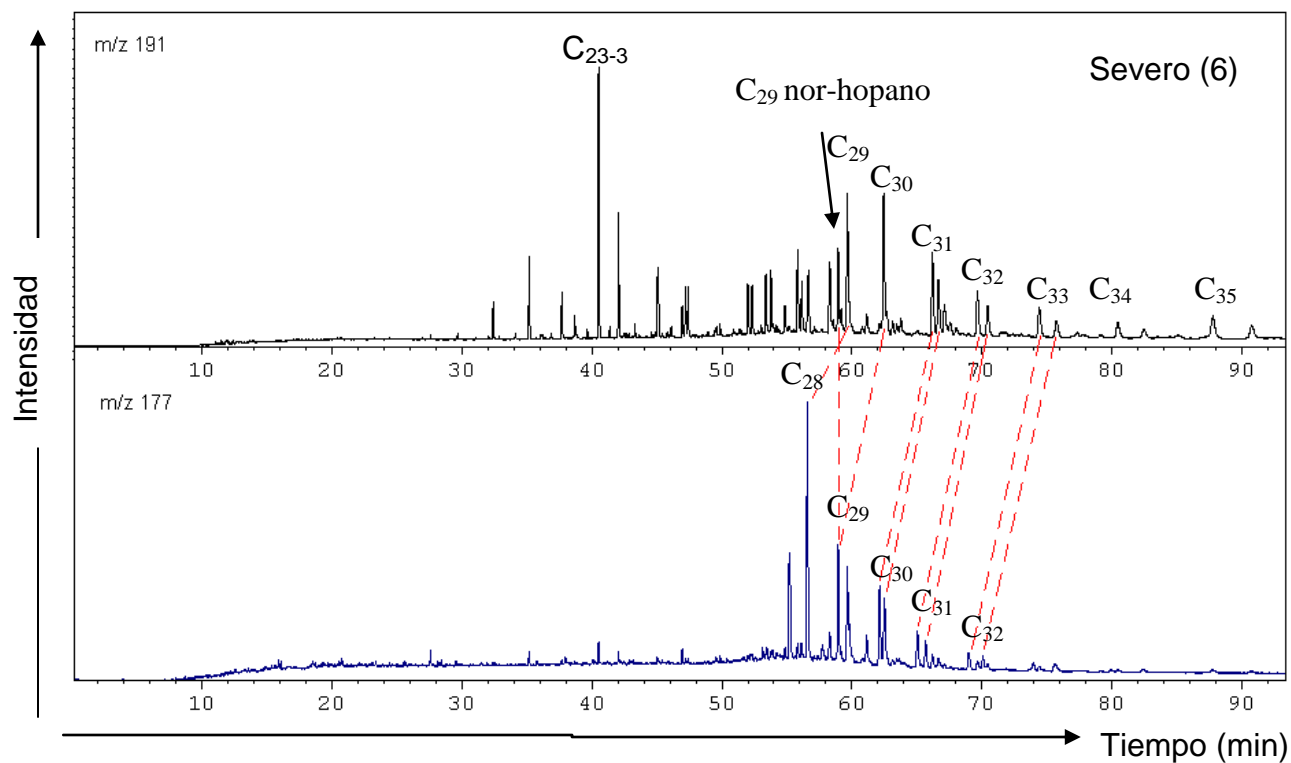


Figura 87. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2103 ft (641,0 m) del pozo FN-19. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

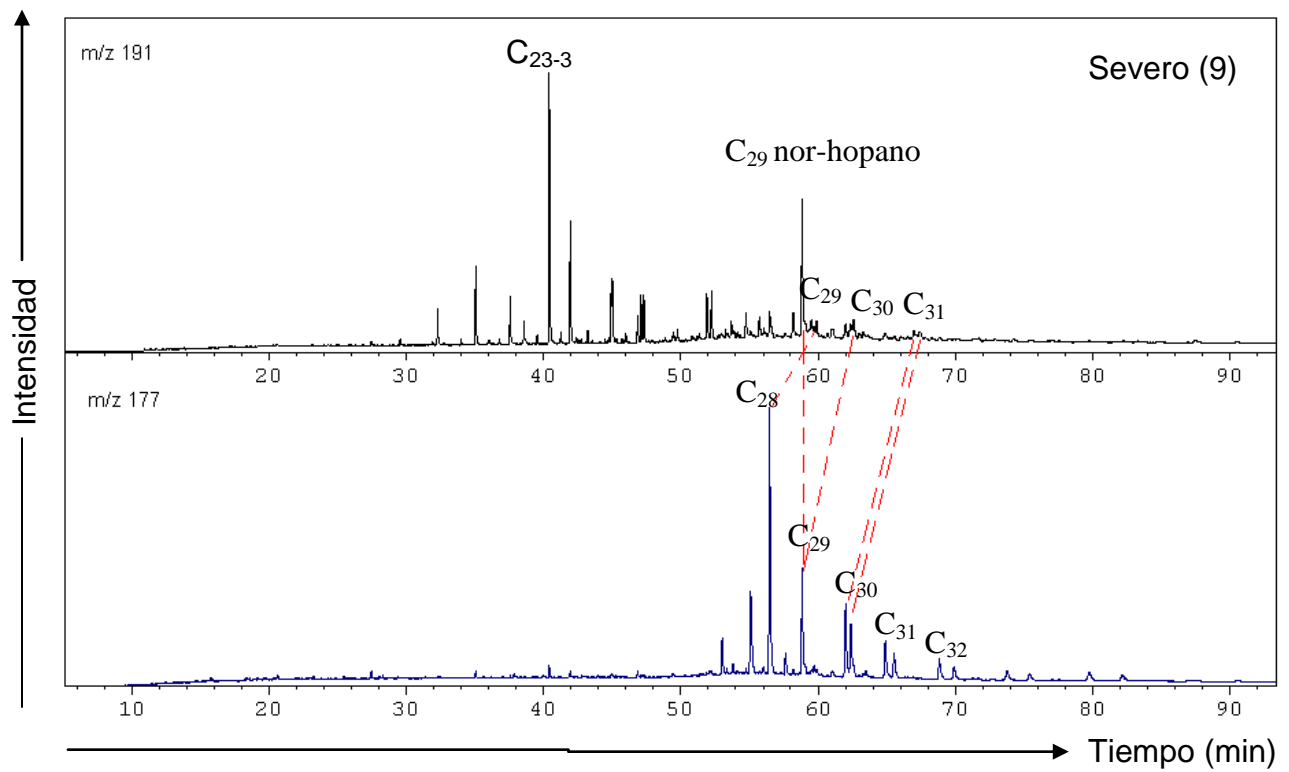


Figura 88. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 2141 ft (652,6 m) del pozo FN-86. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

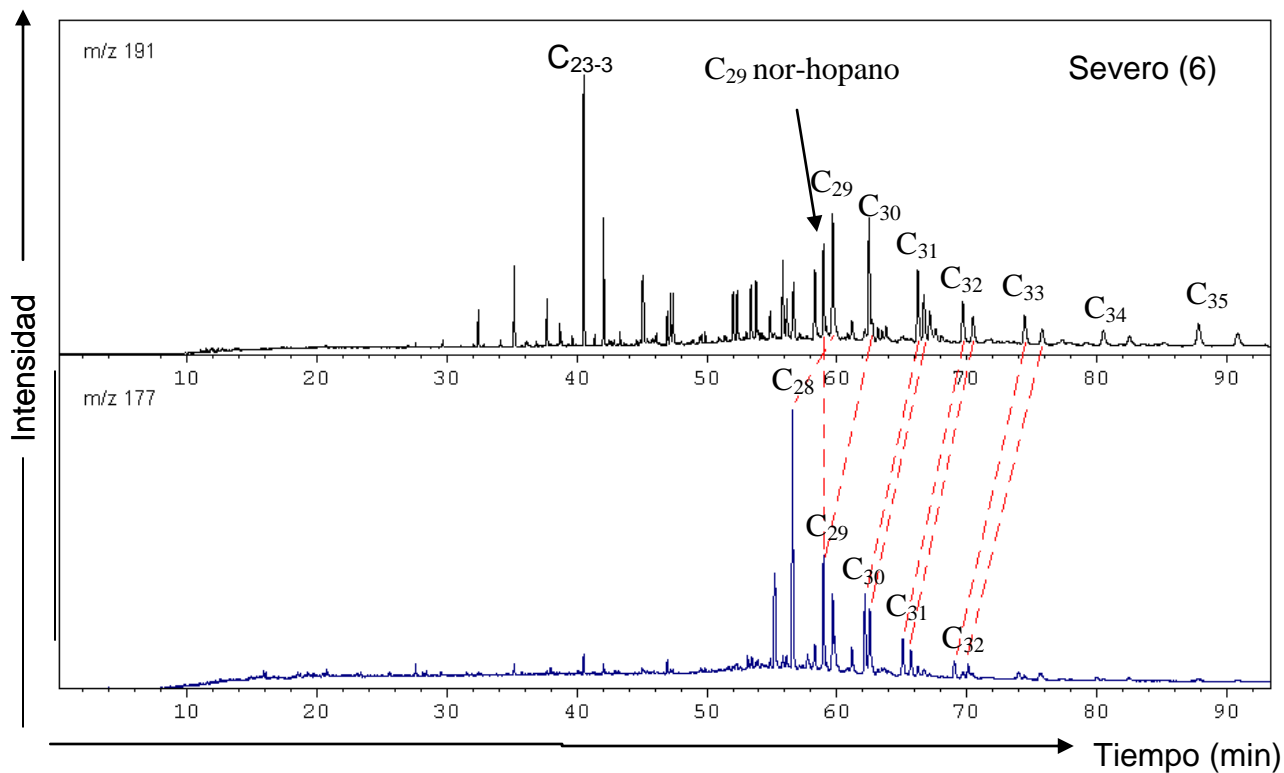


Figura 89. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1342 ft (402,0 m) del pozo HA-5. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

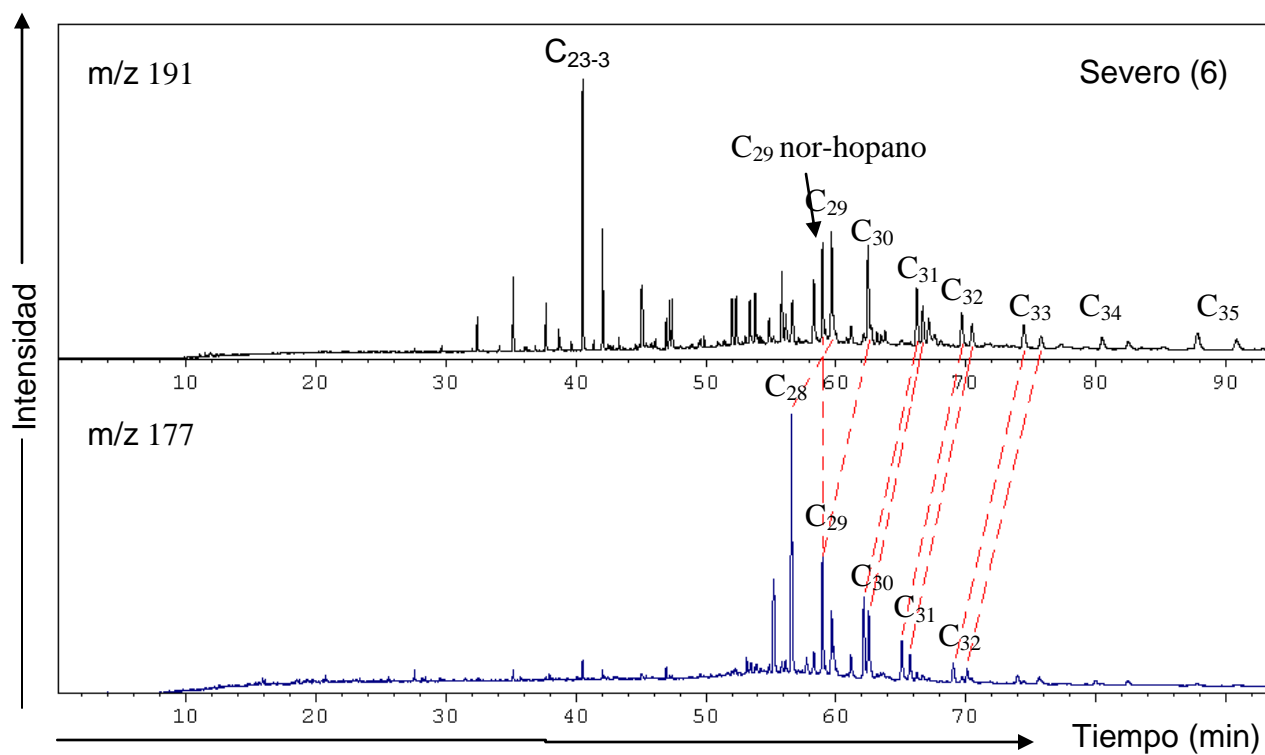


Figura 90. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1449 ft (441,7 m) del pozo HA-5. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

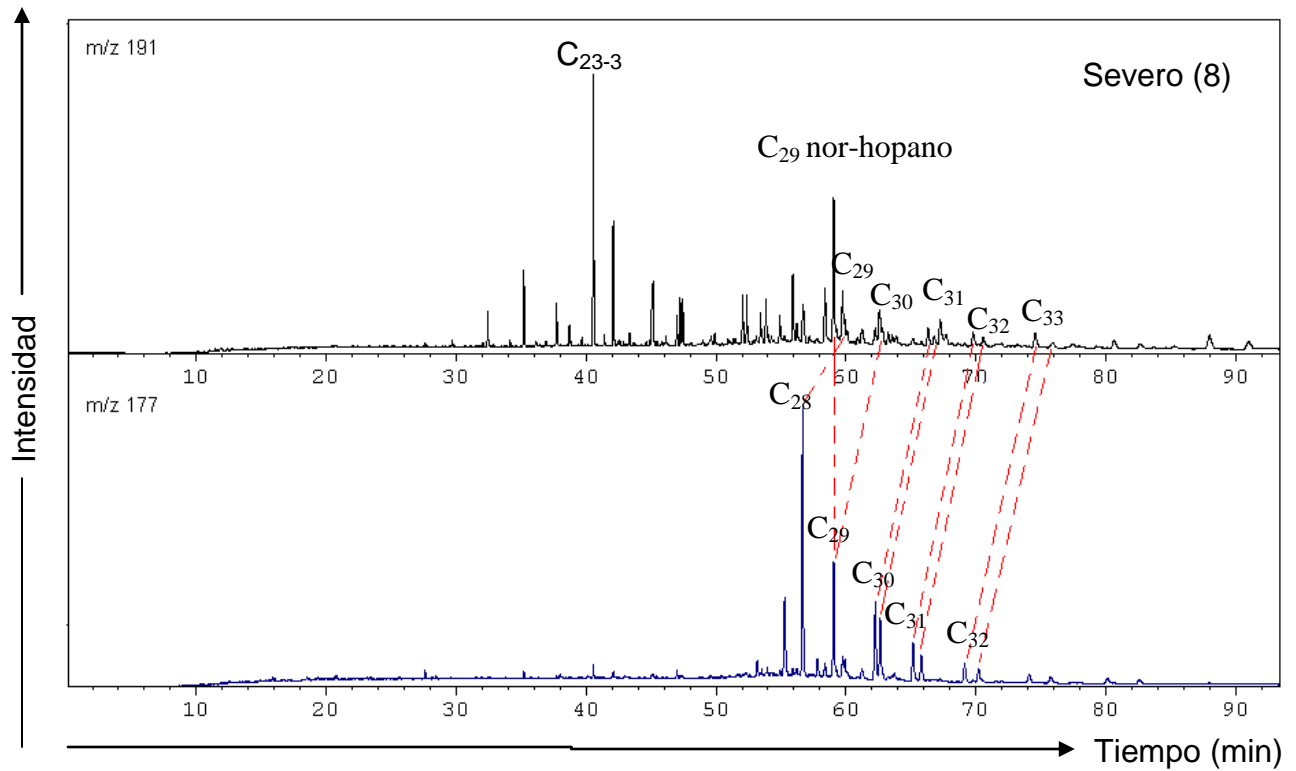


Figura 91. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1562 ft (476,1 m) del pozo HA-5. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

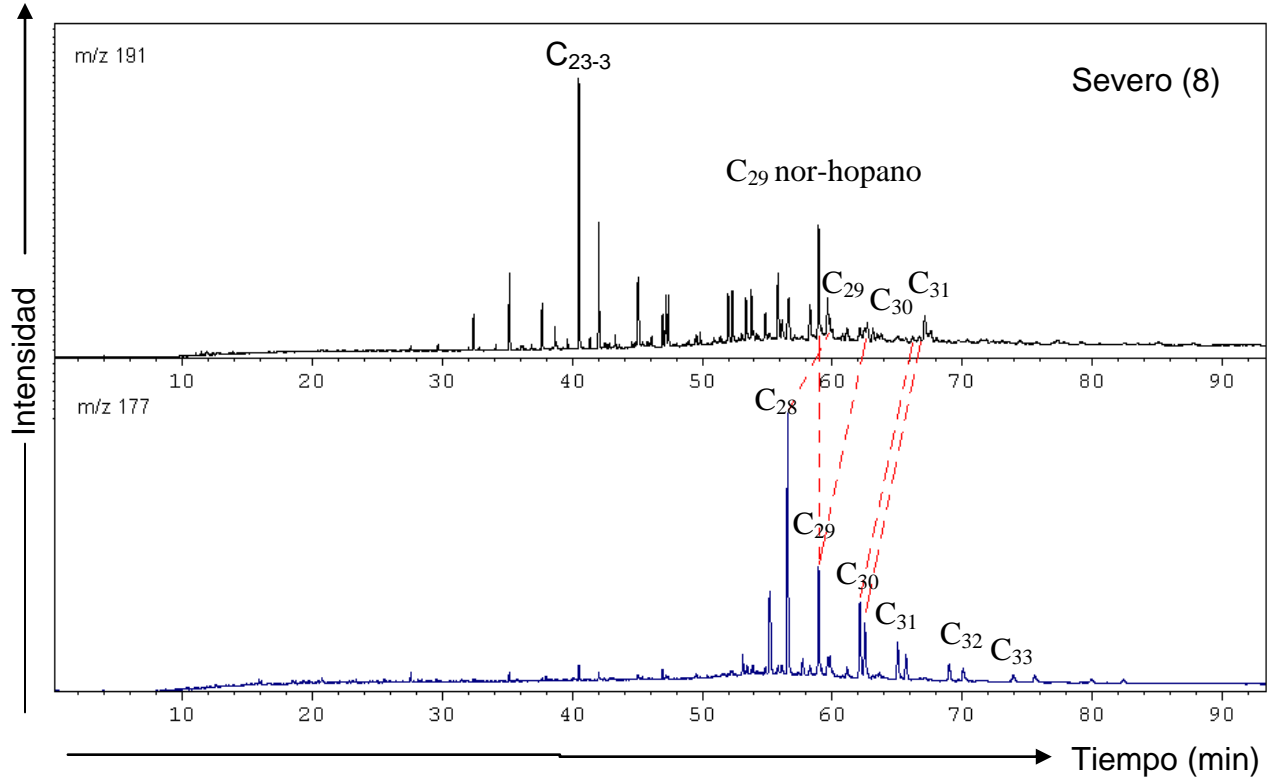


Figura 92. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados ion m/z 191 y 177 de la muestra a la profundidad 1288 ft (392,6 m) del pozo AL-1. Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

### ANEXO 3. Ion m/z 217

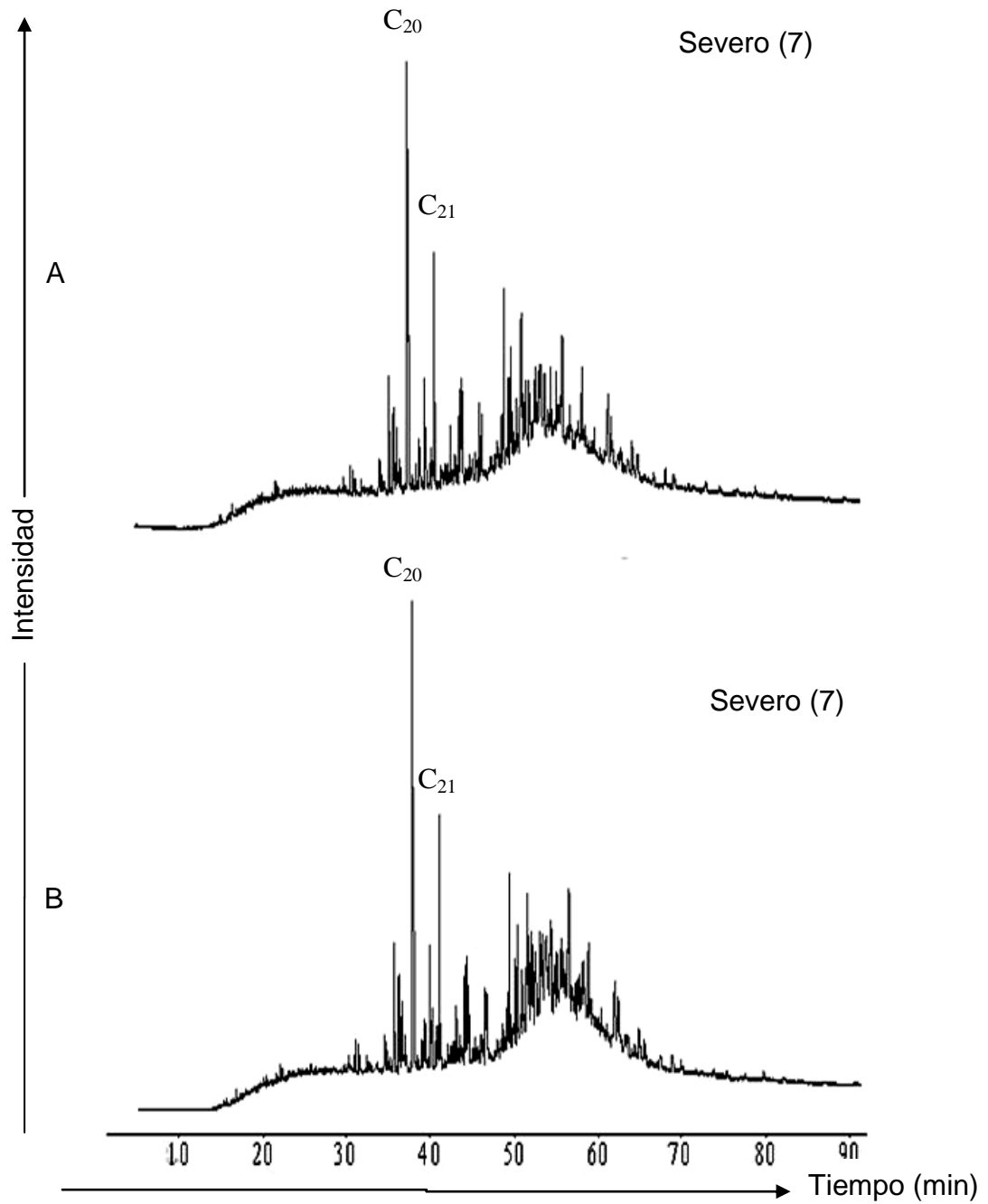


Figura 93. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 217 muestra a diferentes profundidades del pozo FN-86 A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

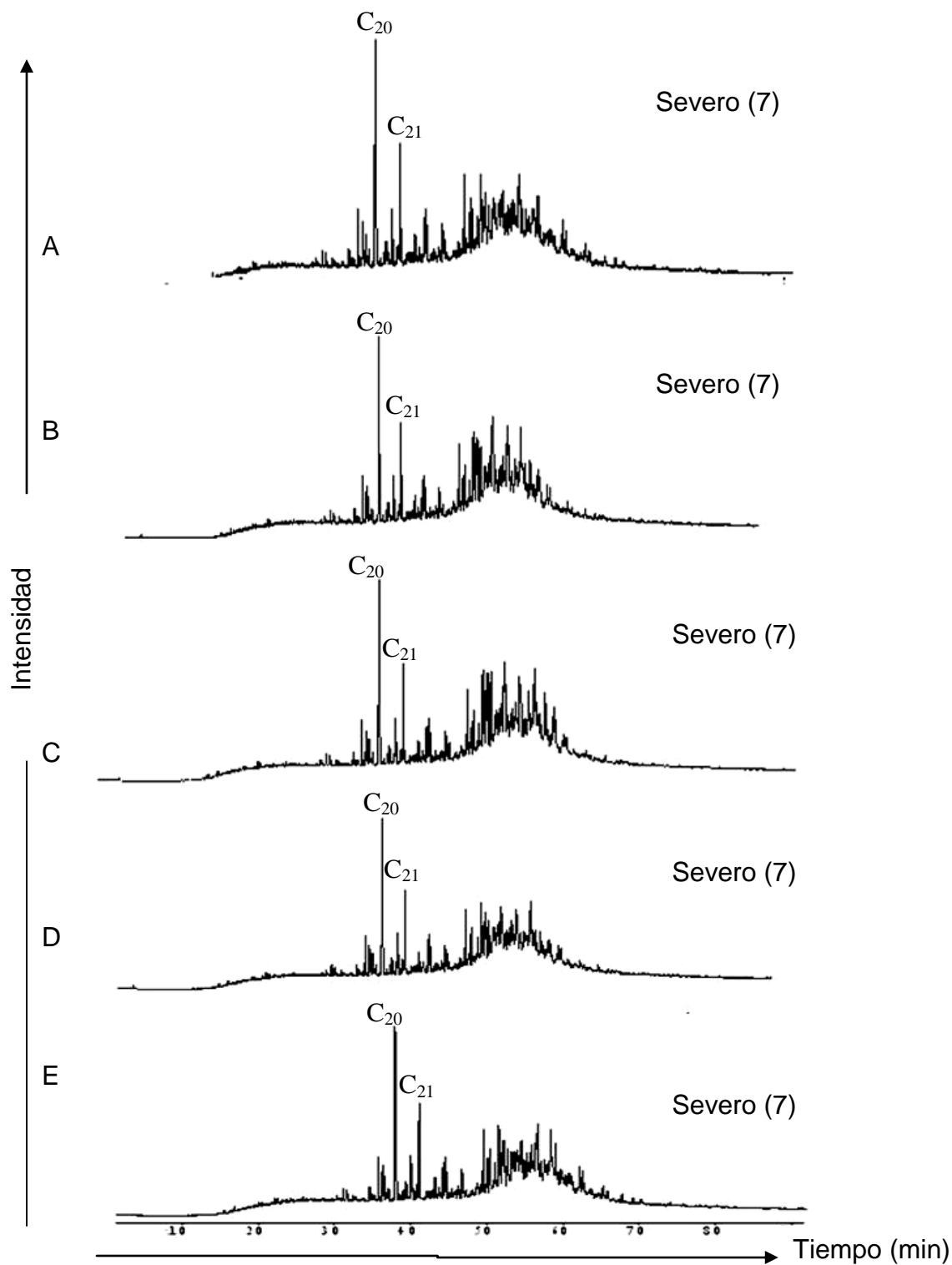


Figura 94. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  217 muestra a diferentes profundidades del pozo HA-5 A.) 1092 ft (332,8 m) B.) 1222 ft (372,5 m) C.) 1342 ft (402 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

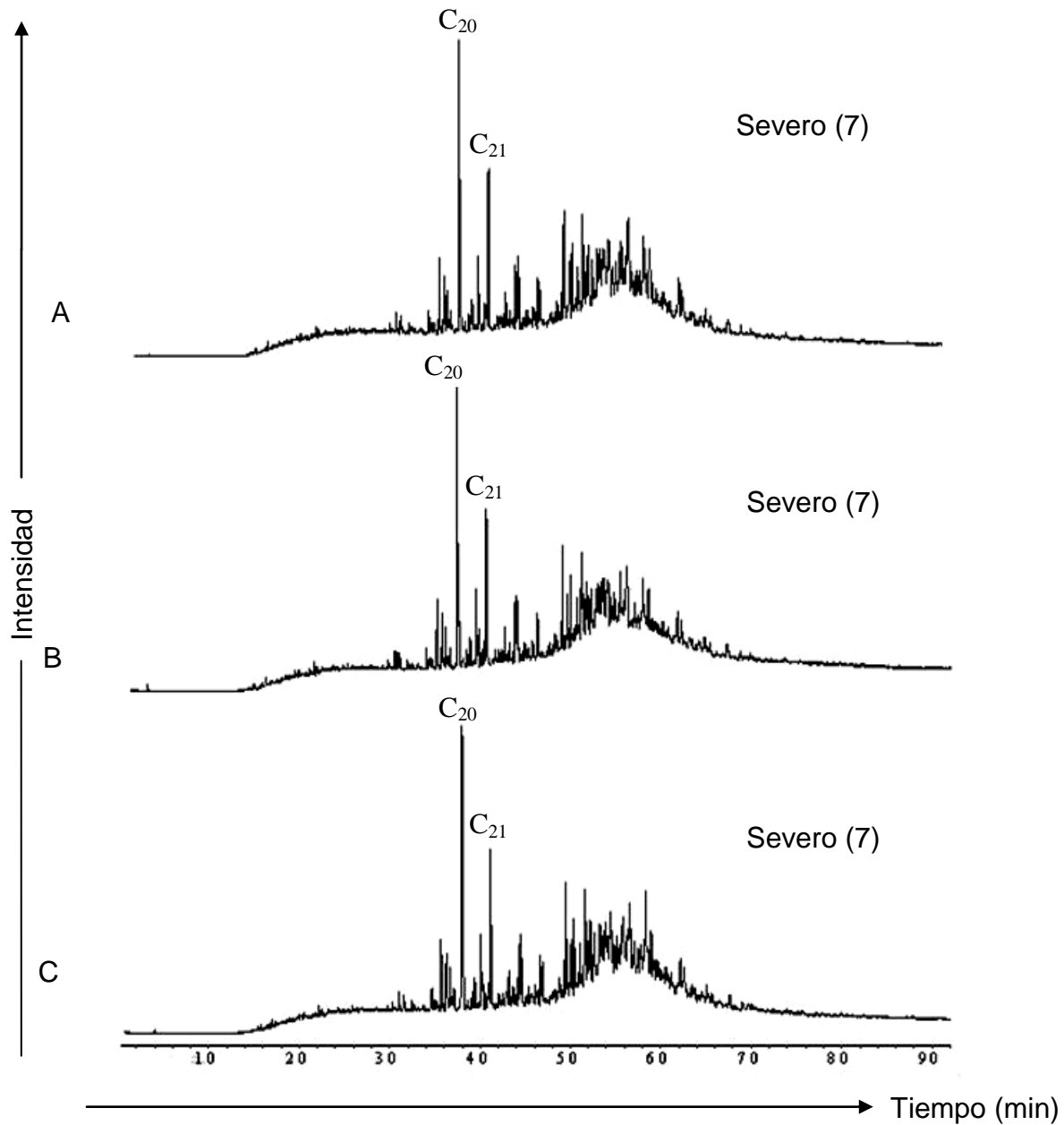


Figura 95. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  217 muestra a diferentes profundidades del pozo AL-1 A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

ANEXO 4. Ion m/z 253

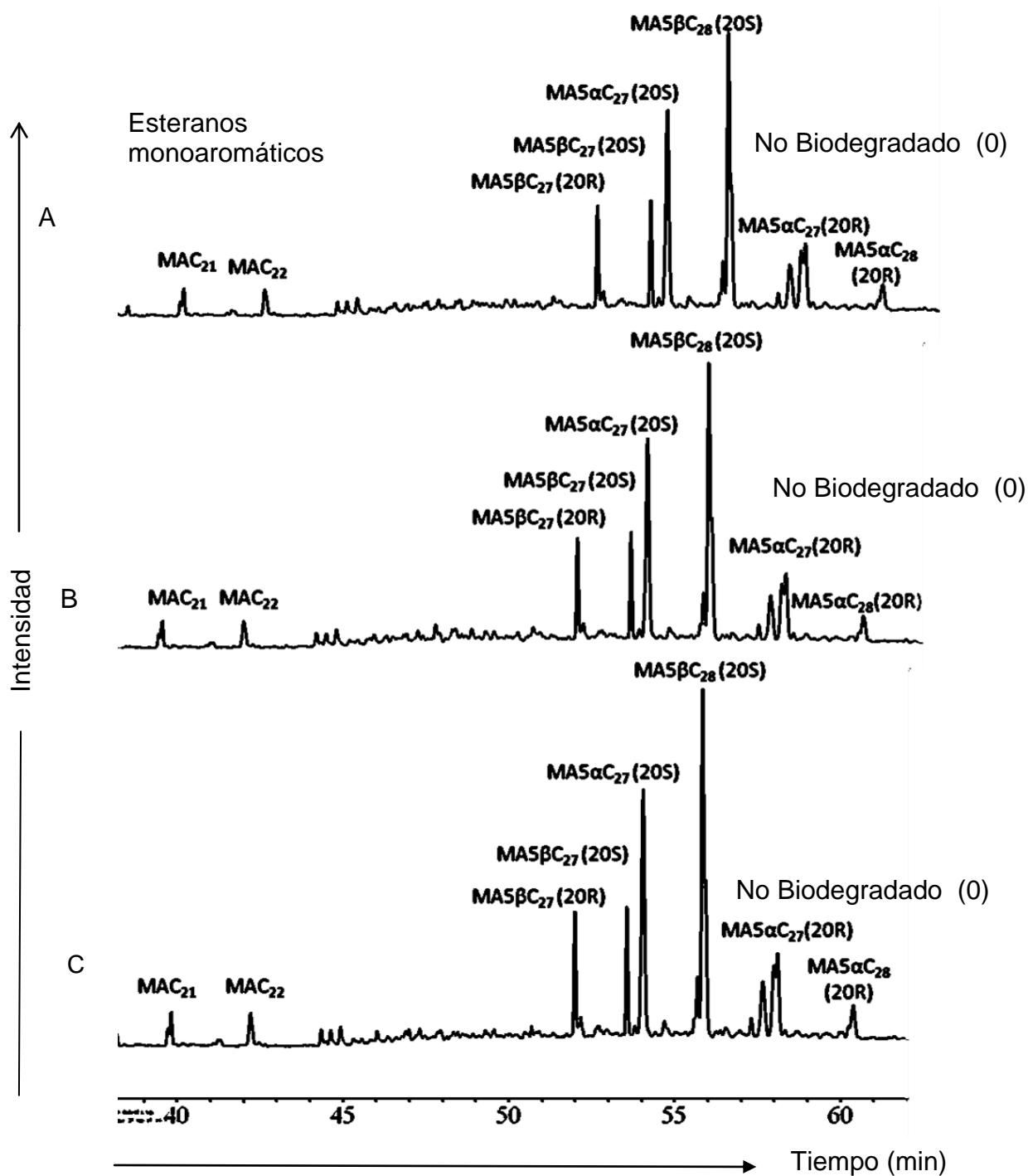


Figura 96. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion m/z 253 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. A.) 1845 ft (562,4 m) B.) 1991 ft (606,9 m) C.) 2103 ft (641 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

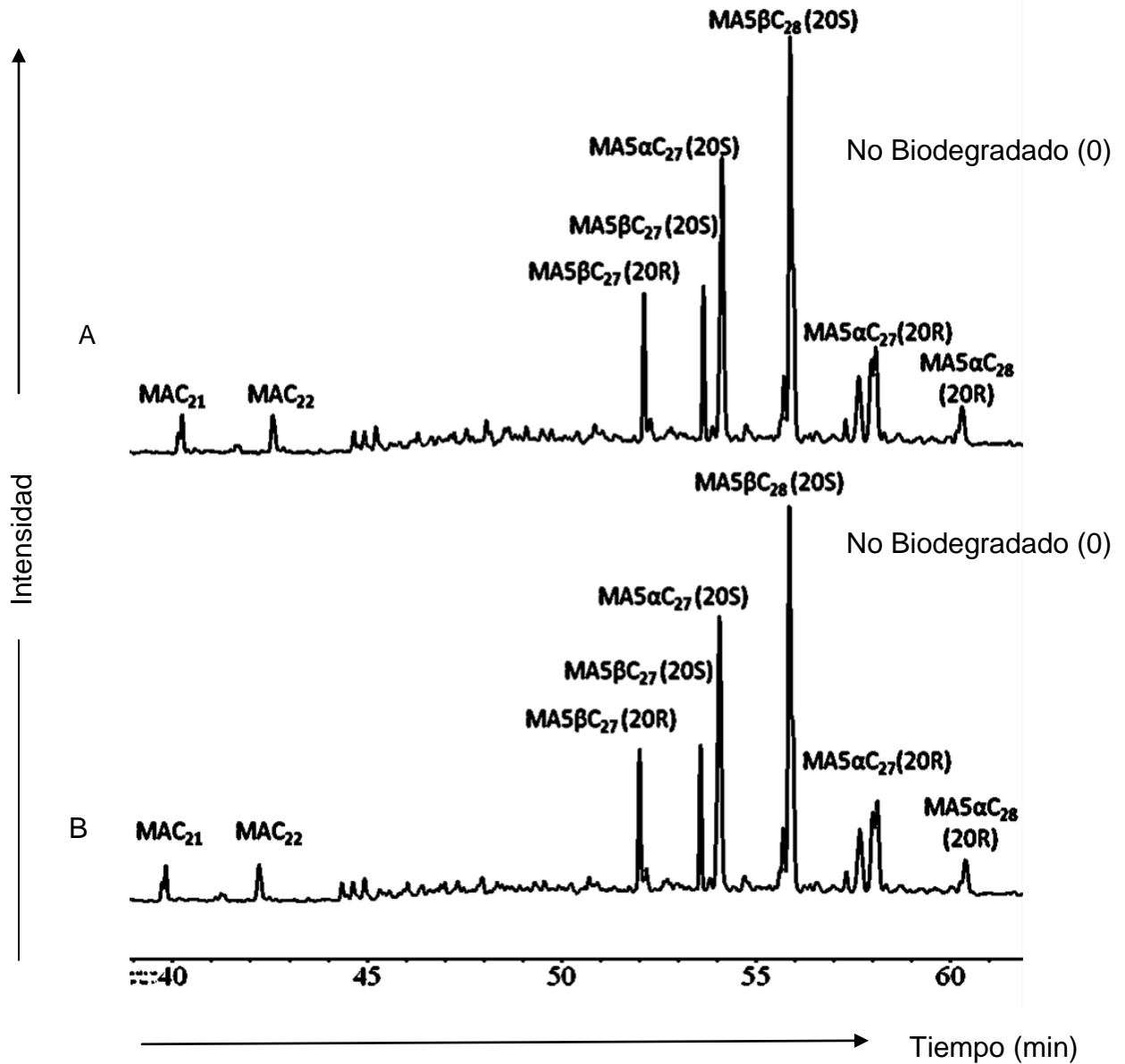


Figura 97. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  253 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. A.) 1951 ft (594,7 m) B.) 2141 ft (652,6 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

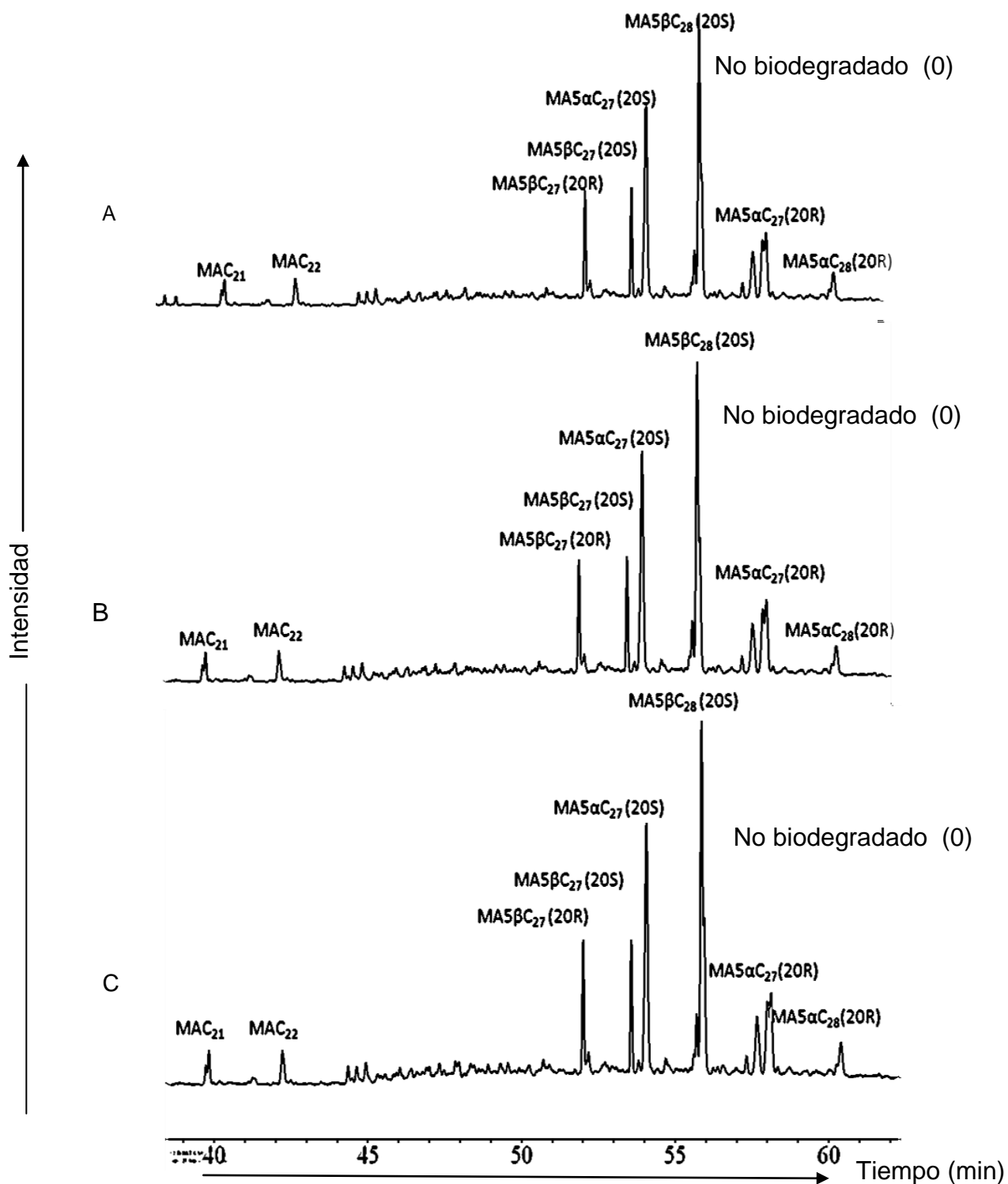


Figura 98. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  253 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. A.) 1103 ft (336,2 m) B.) 1288 ft (392,6 m) C.) 1500 ft (457,2 m) Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

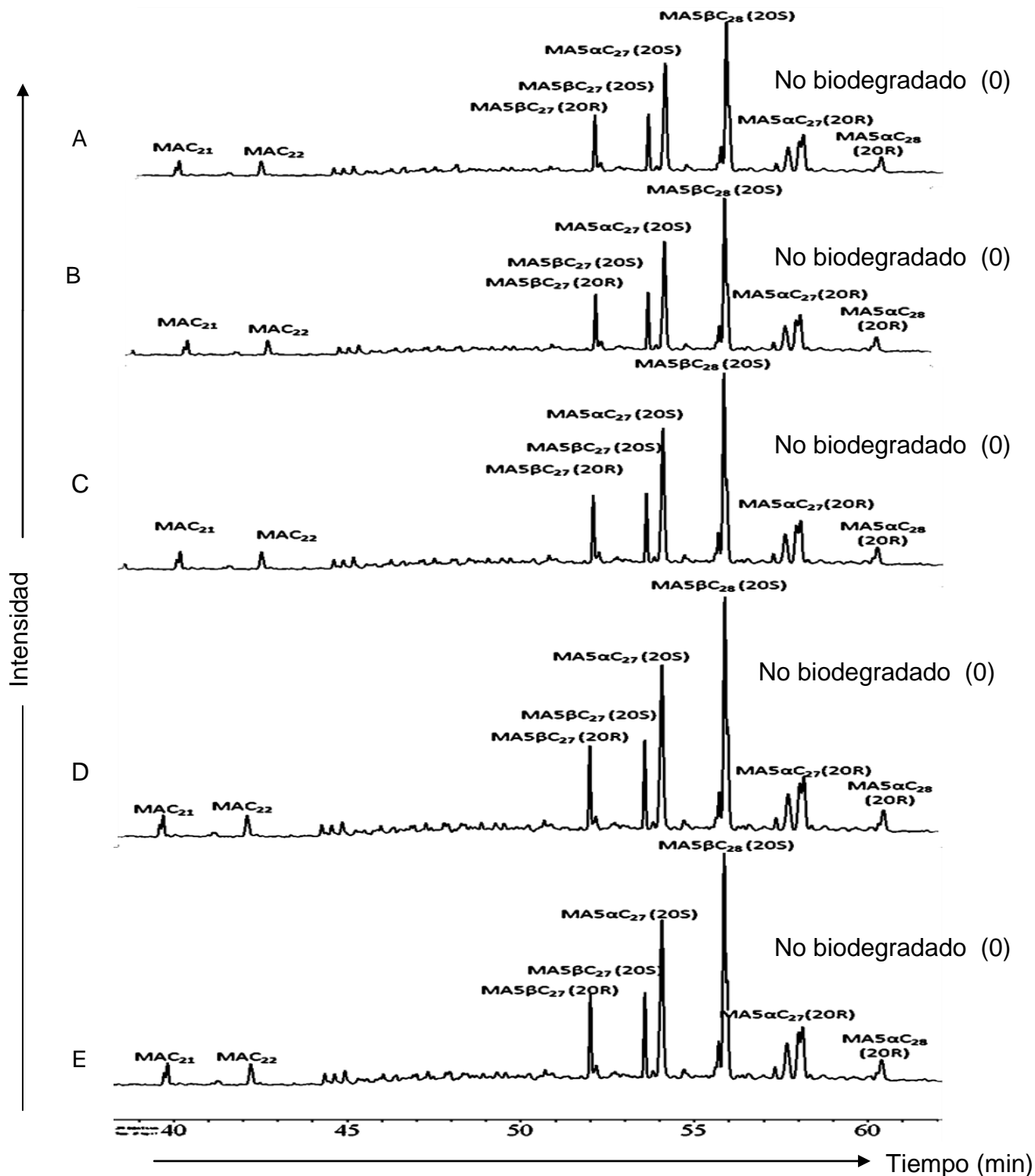


Figura 99. Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos saturados, ion  $m/z$  253 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. A.) 1092 ft (332,8 m) B.) 1222 ft (372,5 m) C.) 1342ft (402 m) D.) 1449 ft (441,7 m) E.) 1562 ft (476,1 m). Nivel de biodegradación según la escala de Wenger *et al.*, (2002) y su correspondencia según Peters y Moldowan, (1993) entre paréntesis.

## ANEXO 5. Biomarcadores MANCO

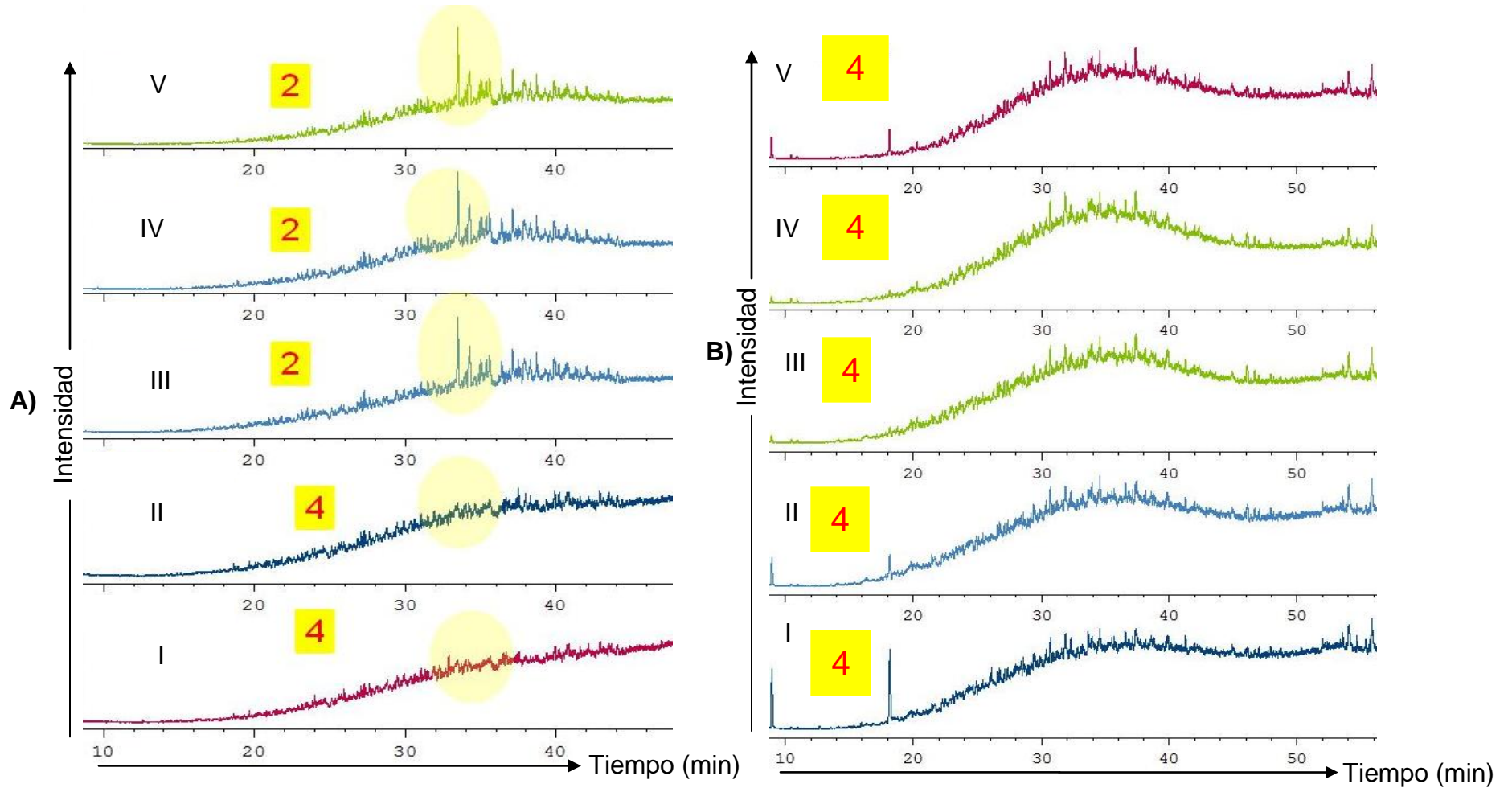


Figura 100.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  105 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1m)

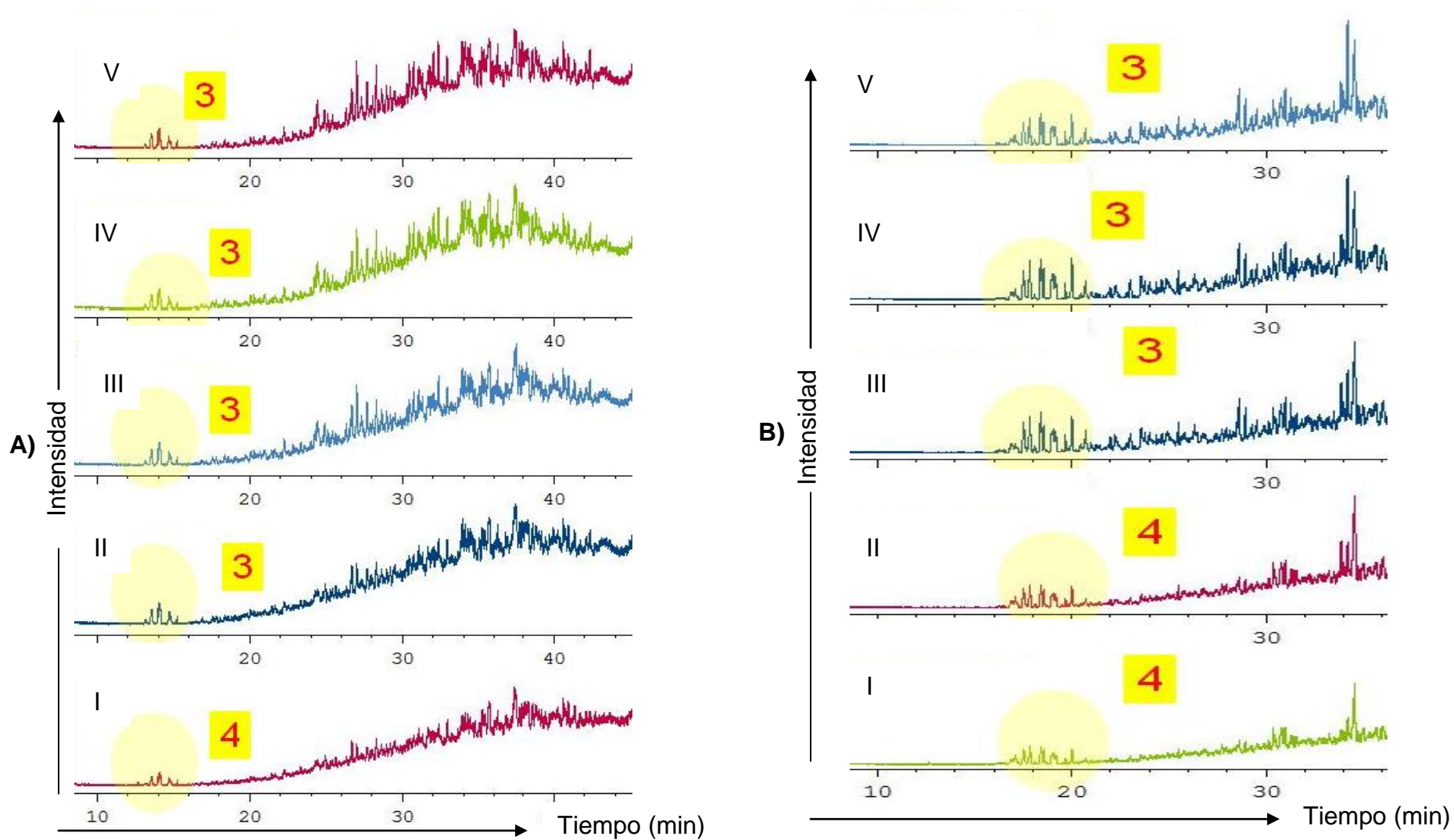


Figura 101. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  156 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  170 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

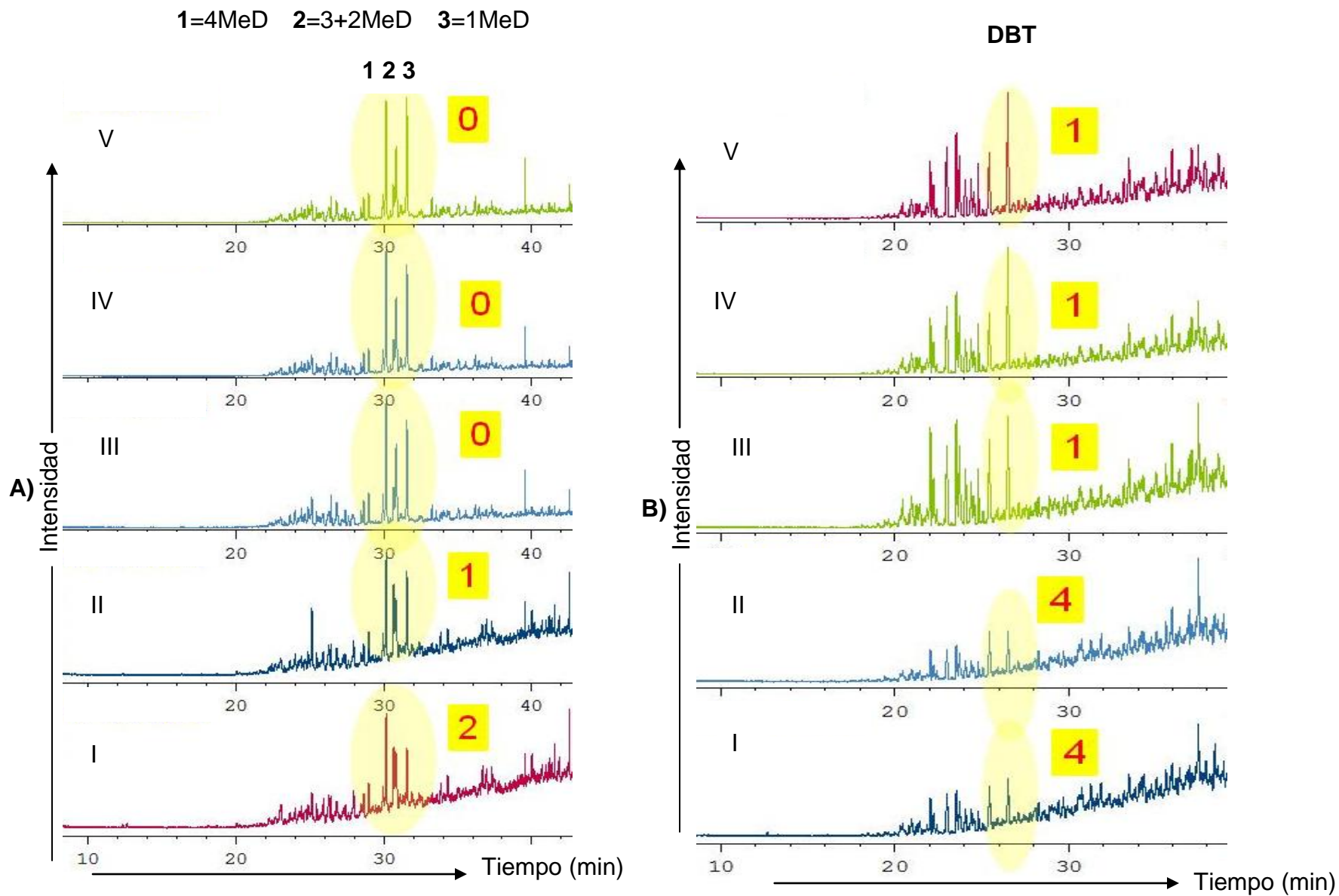


Figura 102. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

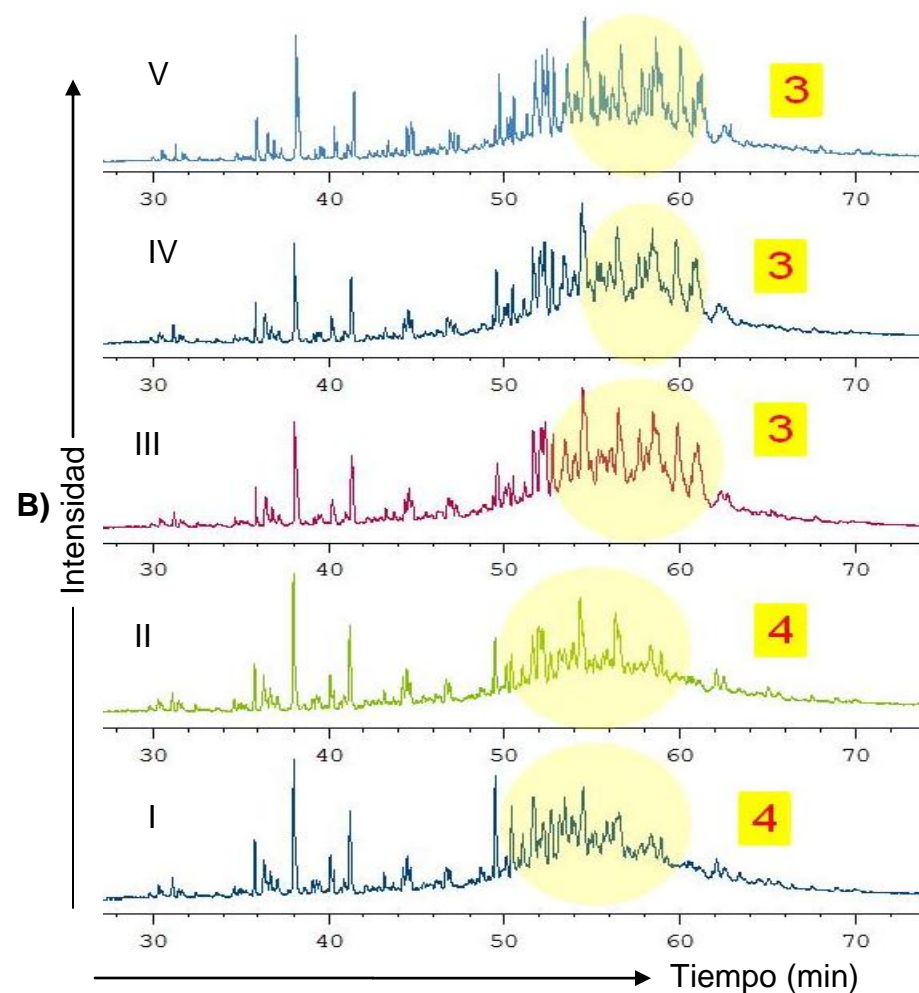
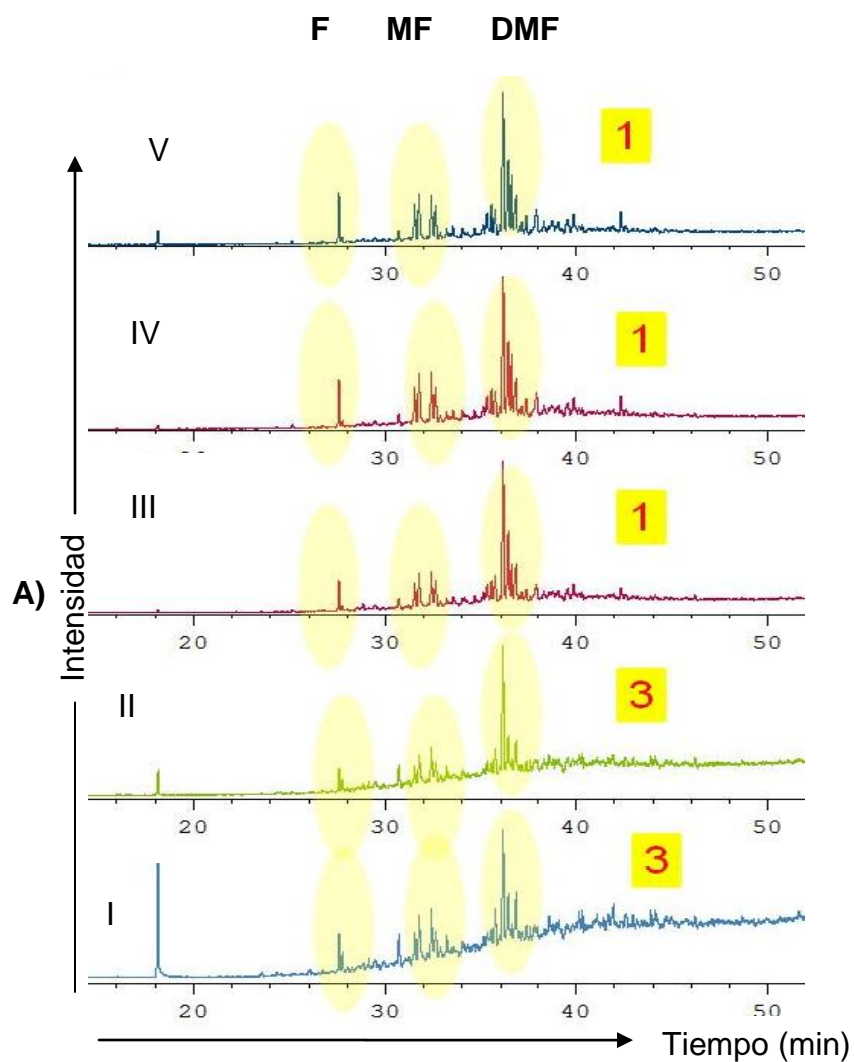


Figura 103. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  217 de muestras a diferentes profundidades del pozo FT-1E I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

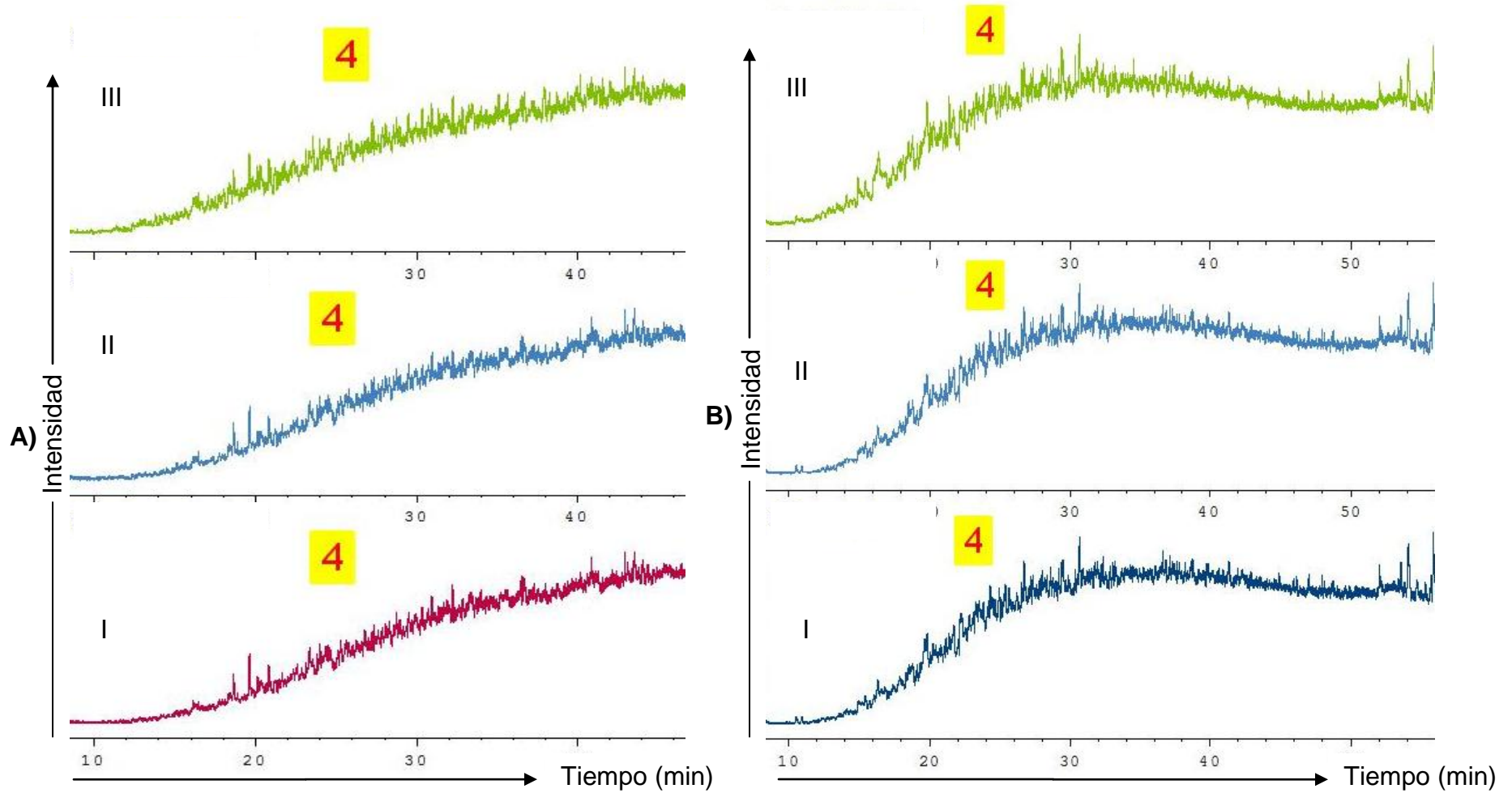


Figura 104.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  105 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. I.) 1103 ft (336,2 m) II.) 1288 ft (392,6 m) III.) 1500 ft (457, 2 m).

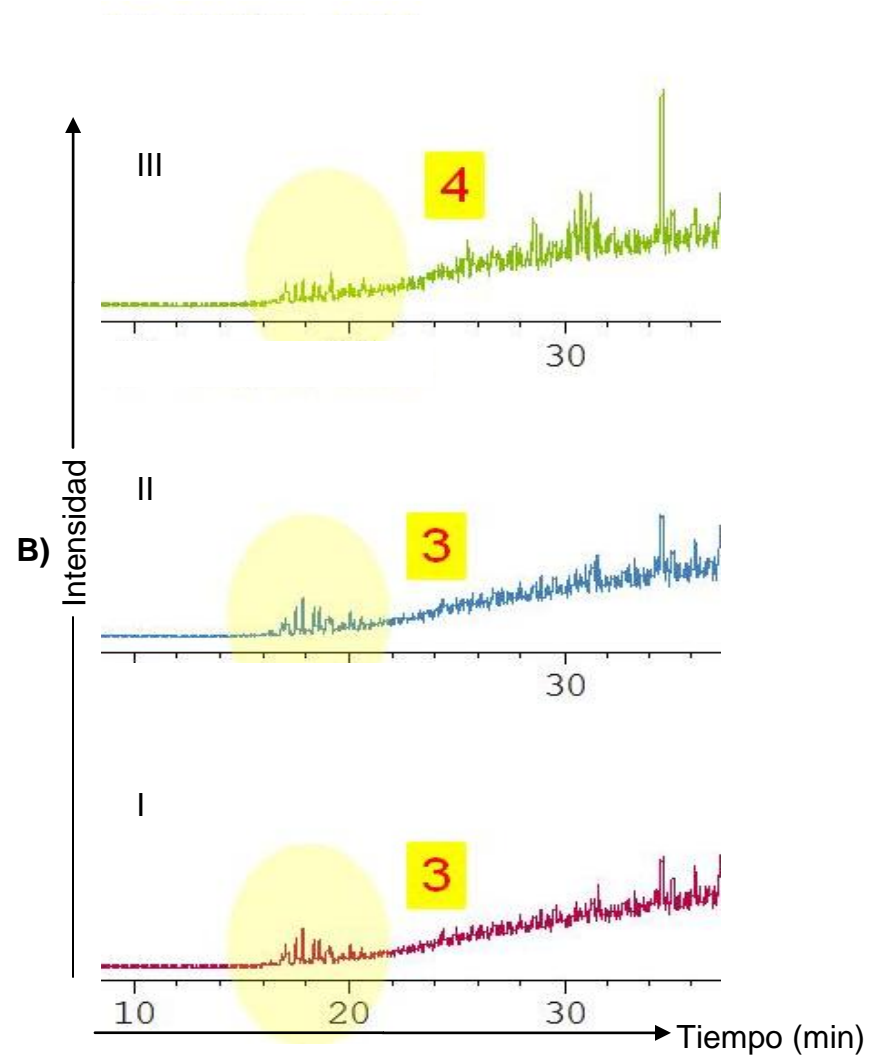
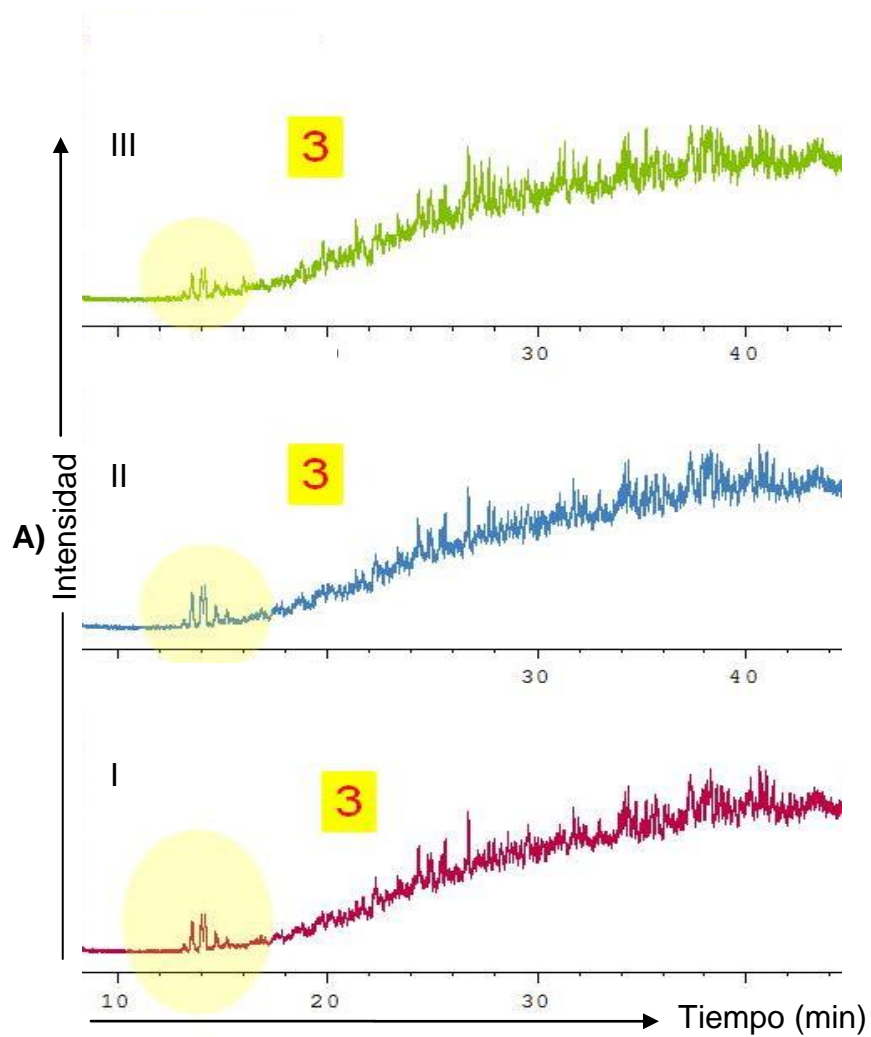


Figura 105. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  156 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  170 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. I.) 1103 ft (336,2 m) II.) 1288 ft (392,6 m) III.) 1500 ft (457, 2 m).

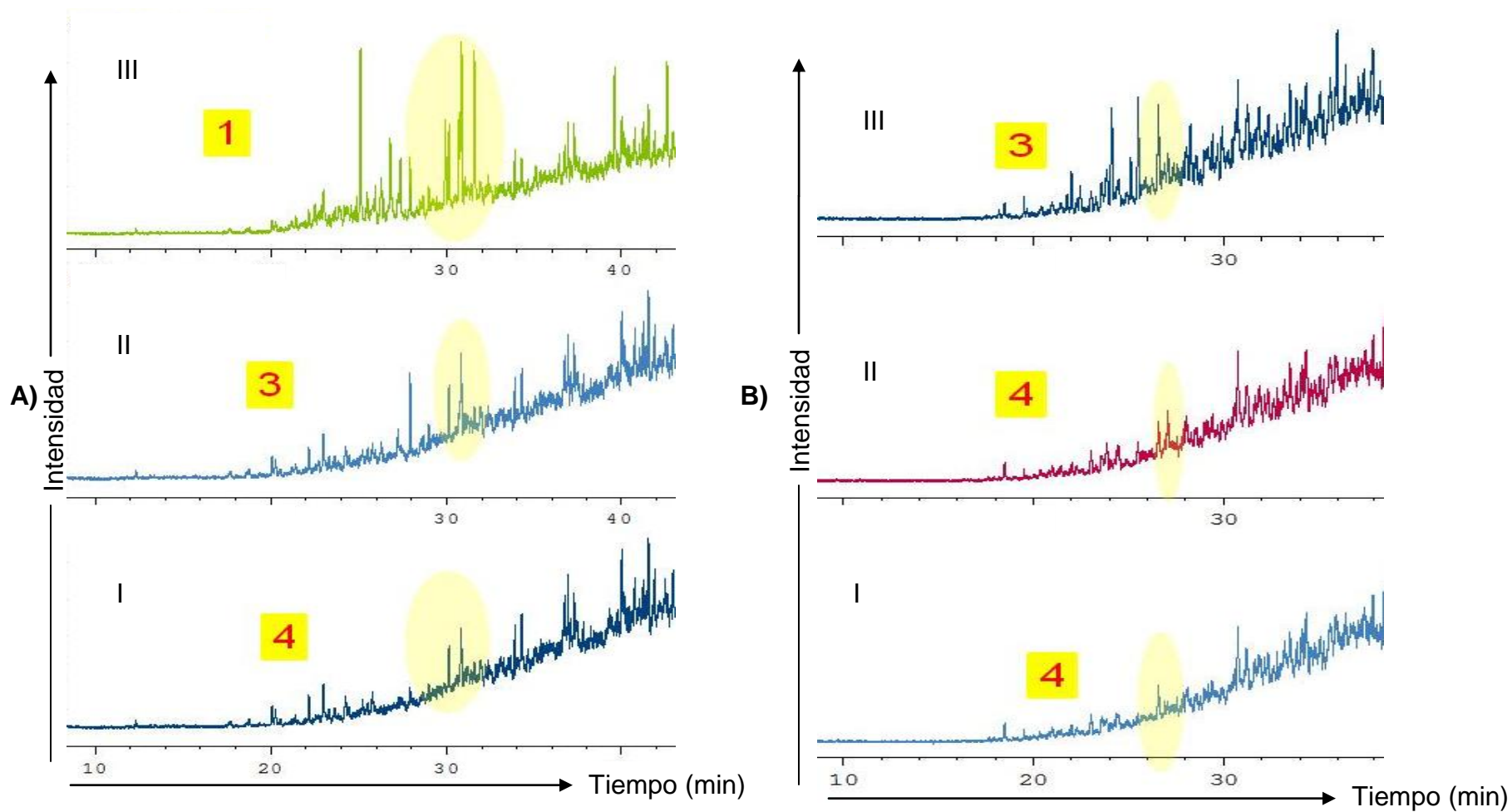


Figura 106.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  198 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. I.) 1103 ft (336,2 m) II.) 1288 ft (392,6 m) III.) 1500 ft (457, 2 m).

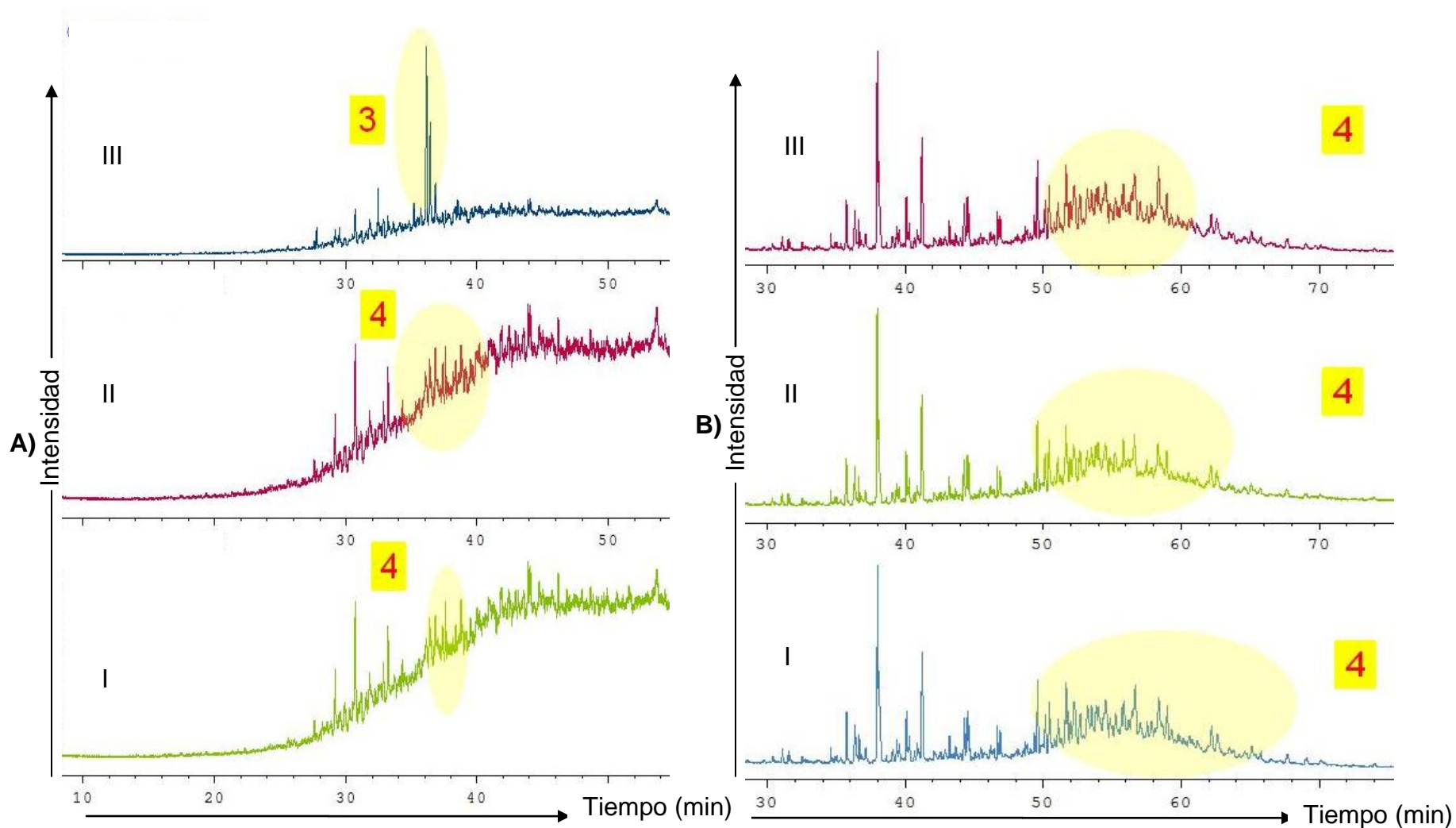


Figura 107. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  217 de muestras a diferentes profundidades del pozo AL-1. I.) 1103 ft (336,2 m) II.) 1288 ft (392,6 m) III.) 1500 ft (457, 2 m).

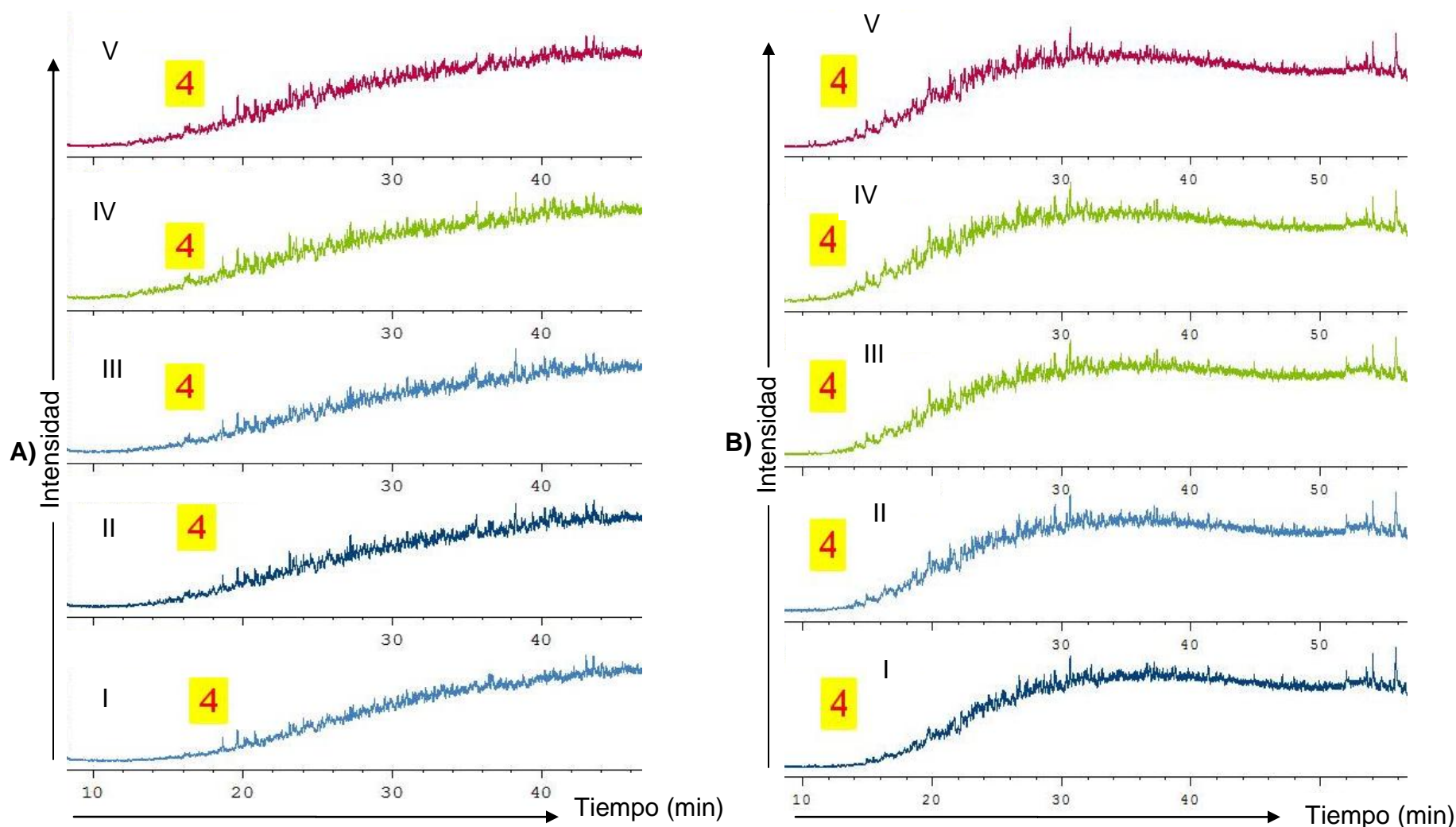


Figura 108. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  105 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5 I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

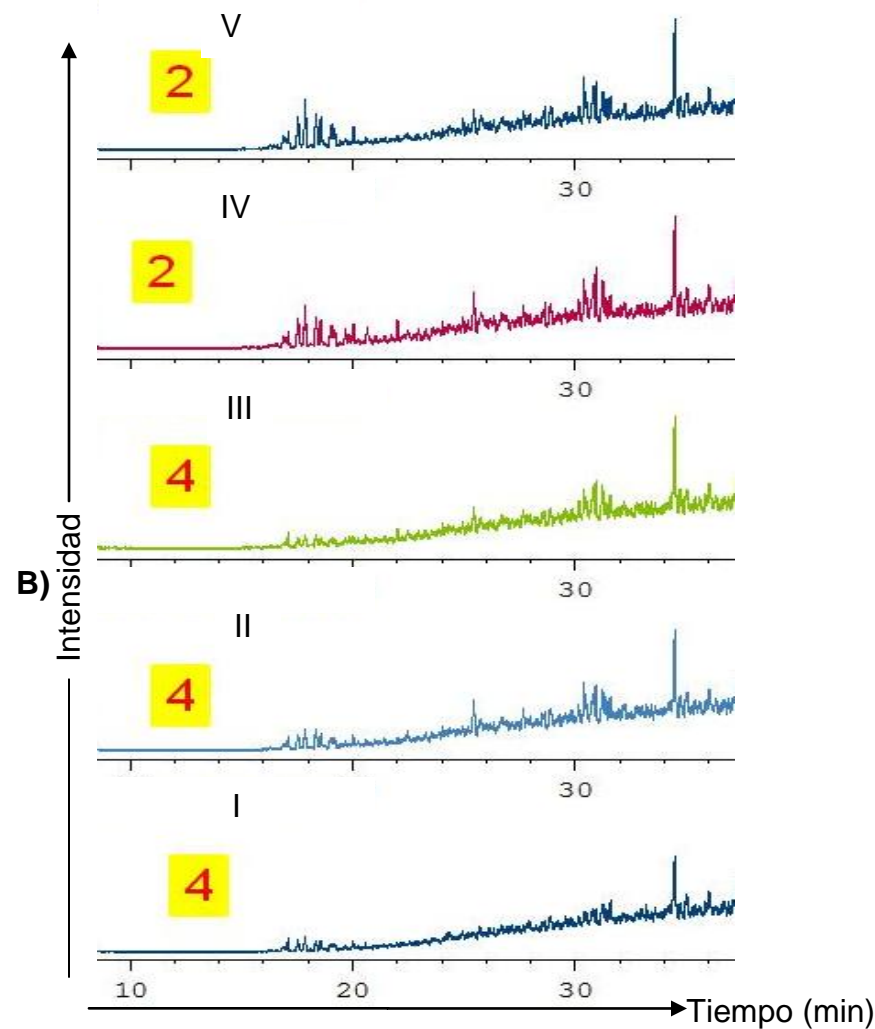
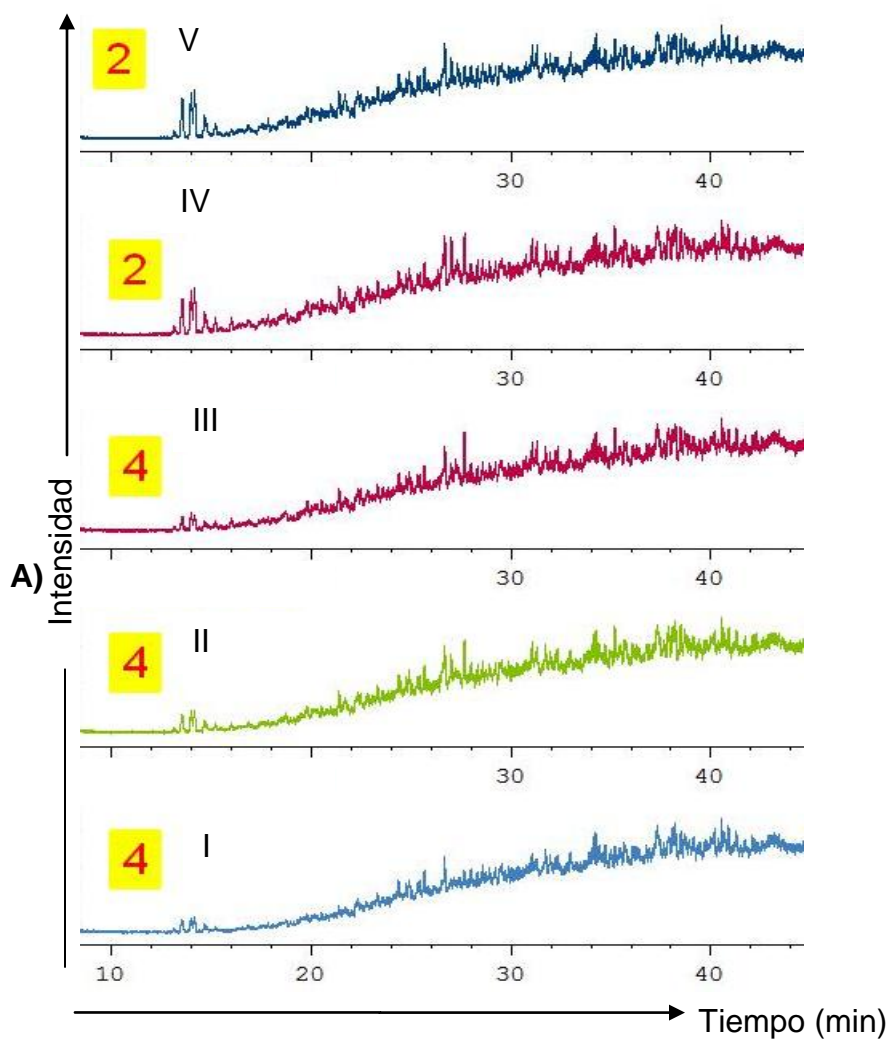


Figura 109. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  156 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  170 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5 I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

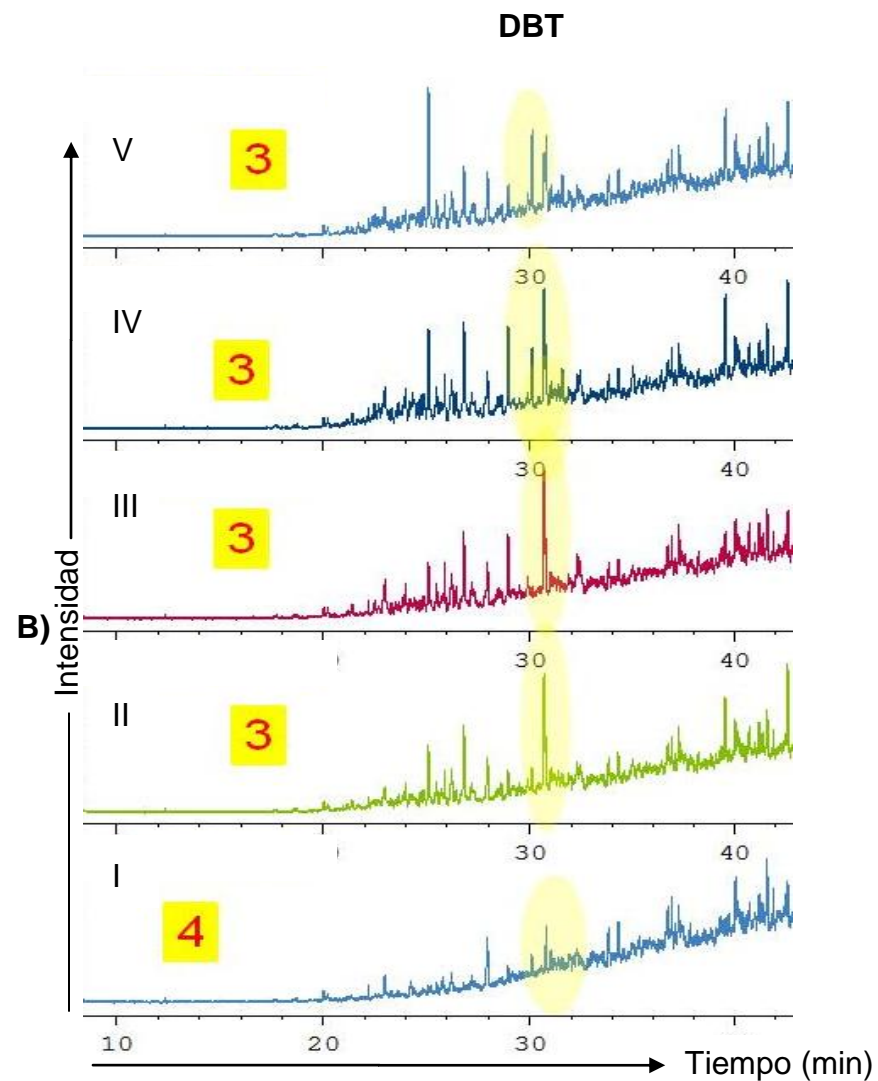
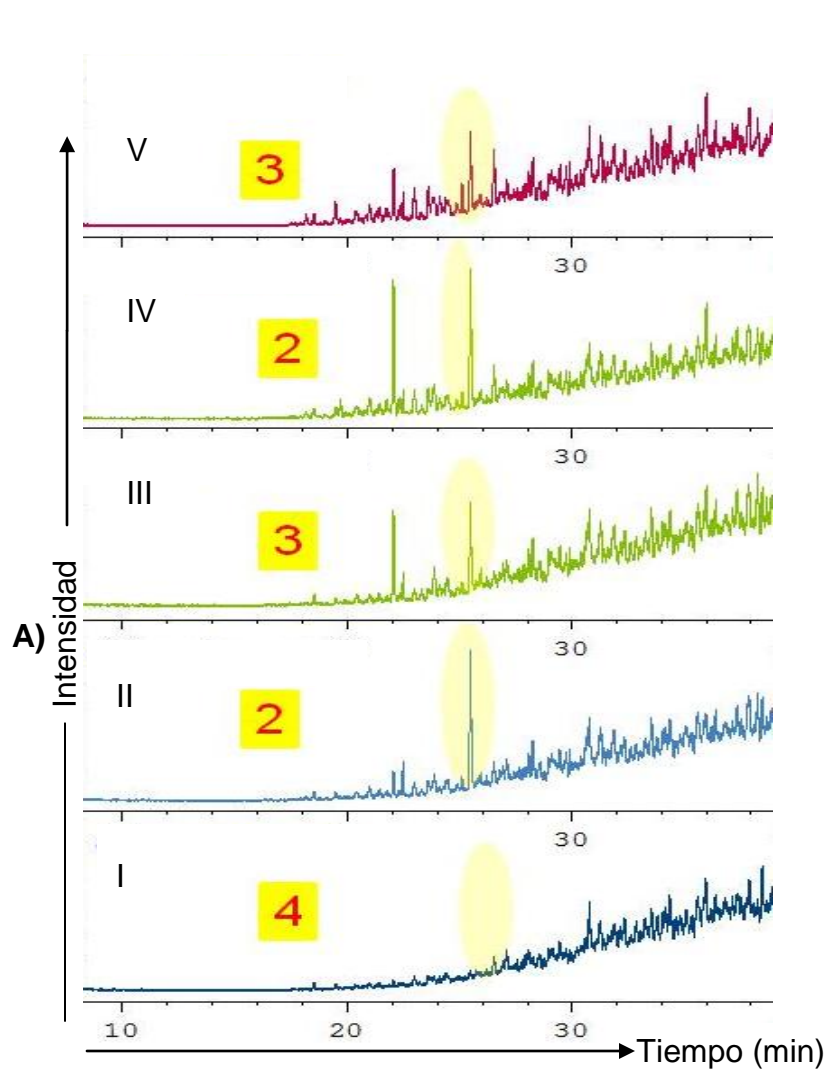


Figura 110. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  198 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5 I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

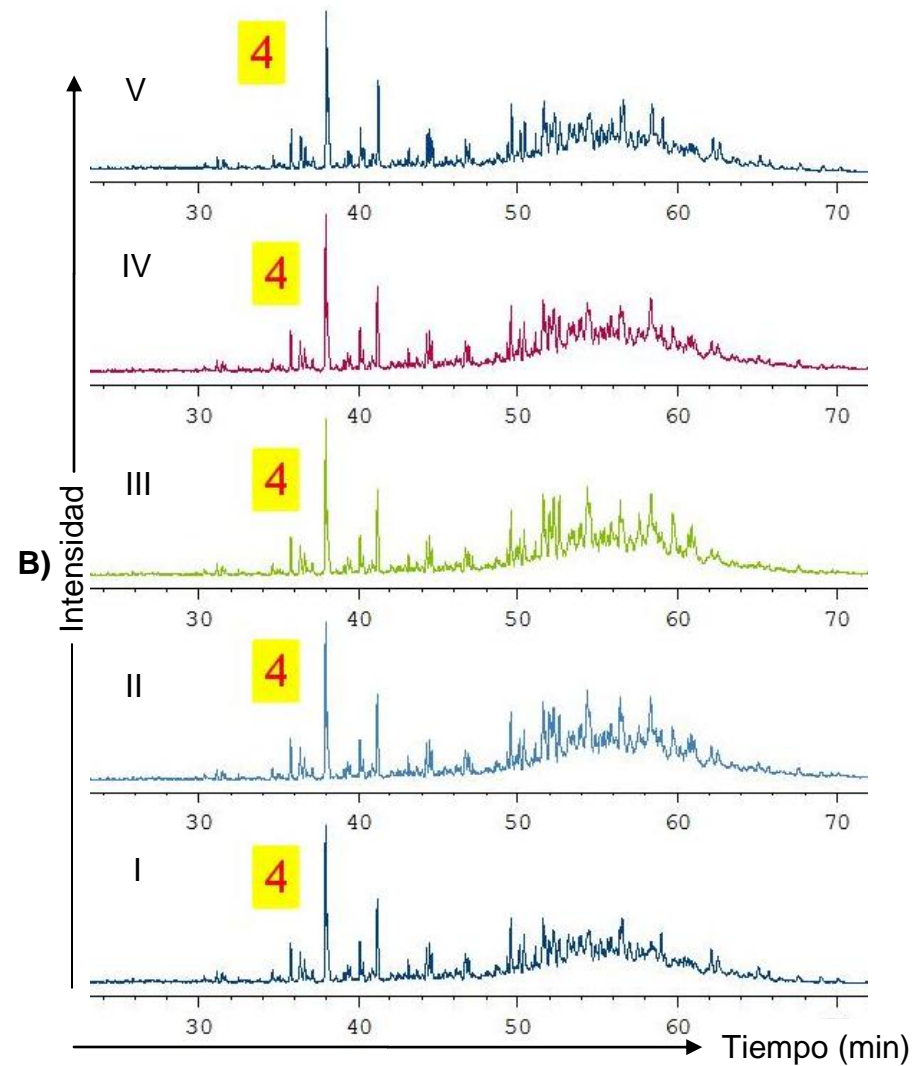
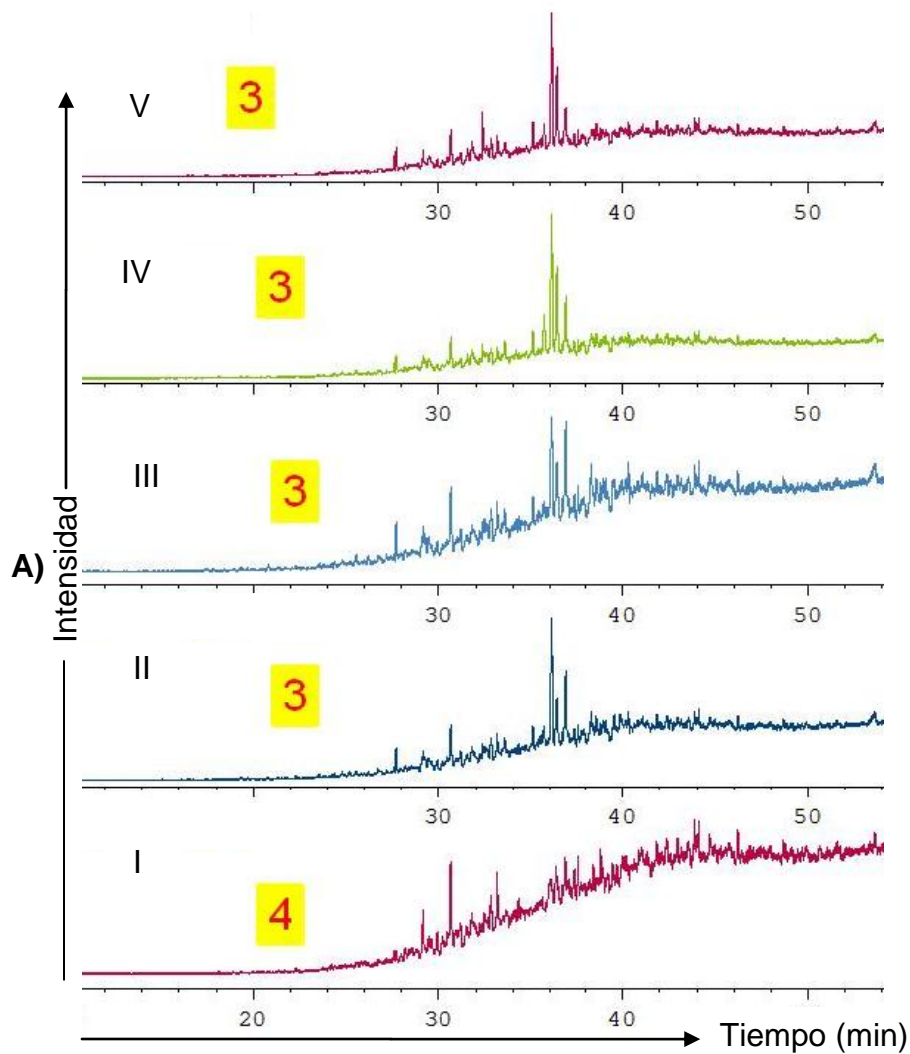


Figura 111. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  217 de muestras a diferentes profundidades del pozo HA-5 I.) 1092 ft (332,8 m) II.) 1222 ft (372,5 m) III.) 1342ft (402 m) IV.) 1449 ft (441,7 m) V.) 1562 ft (476,1 m).

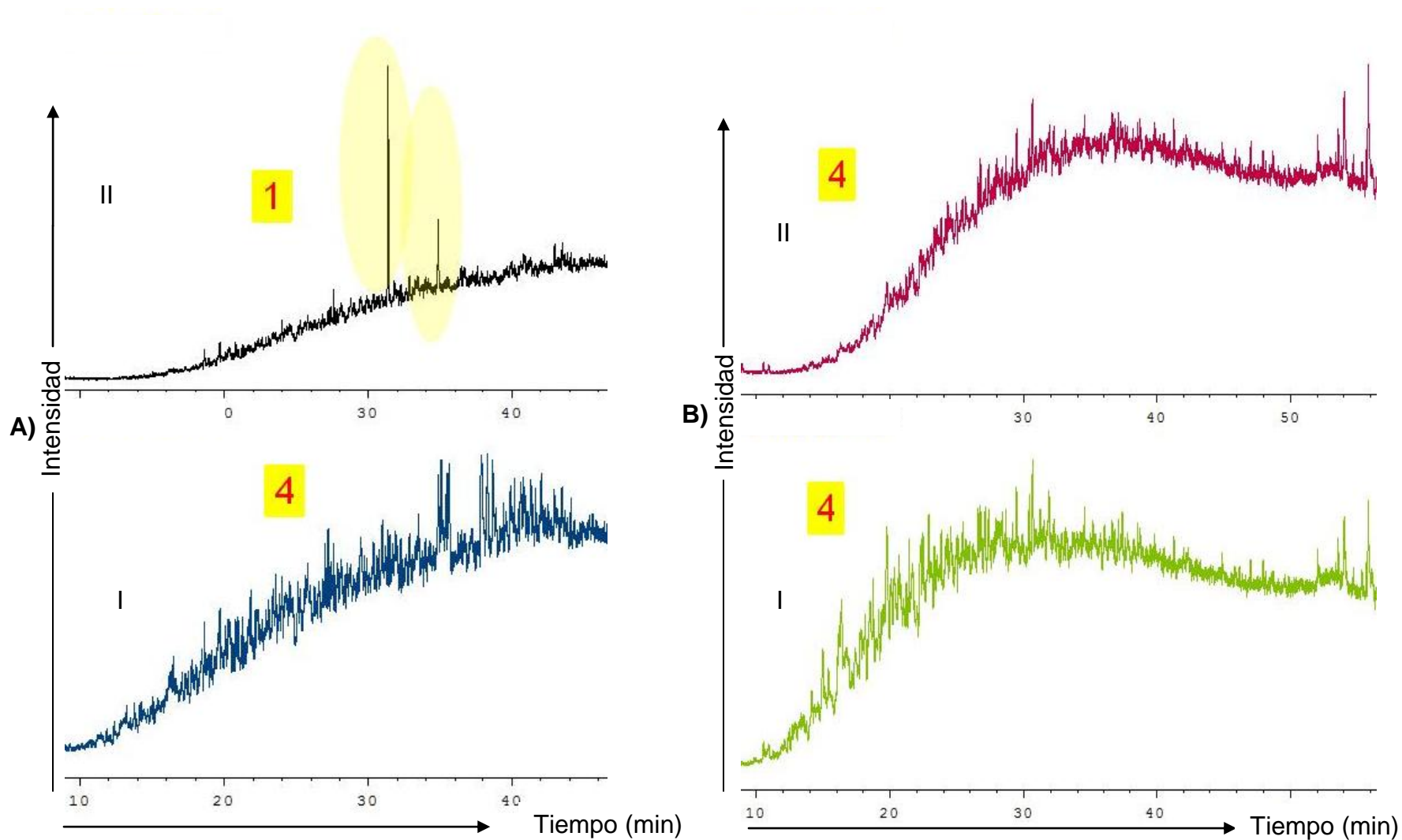


Figura 112.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  105 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 I.) 1951 ft (594,7 m) II.) 2141 ft (652,6 m).

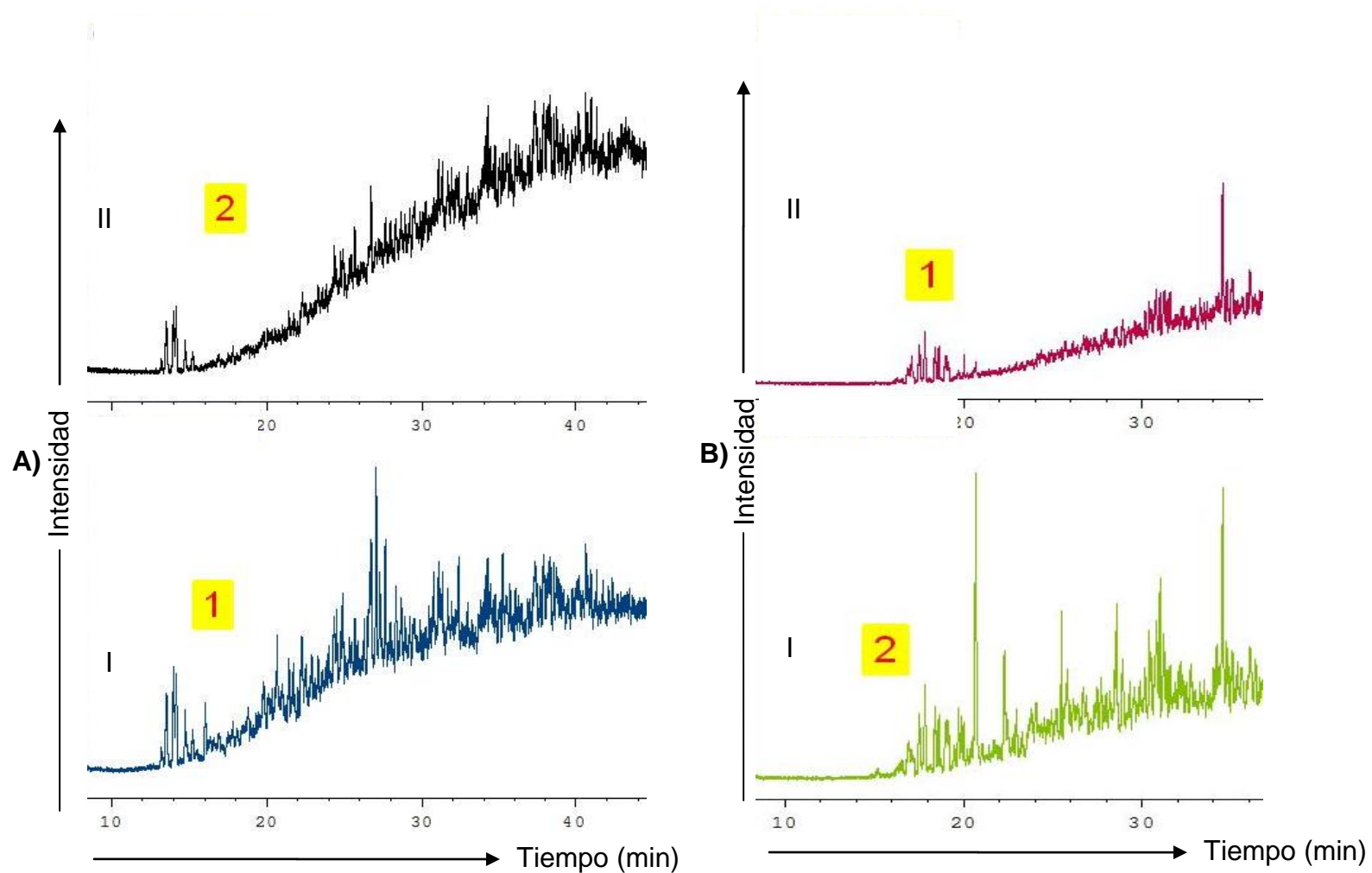


Figura 113. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  156 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  170 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 I.) 1951 ft (594,7 m) II.) 2141 ft (652,6 m)

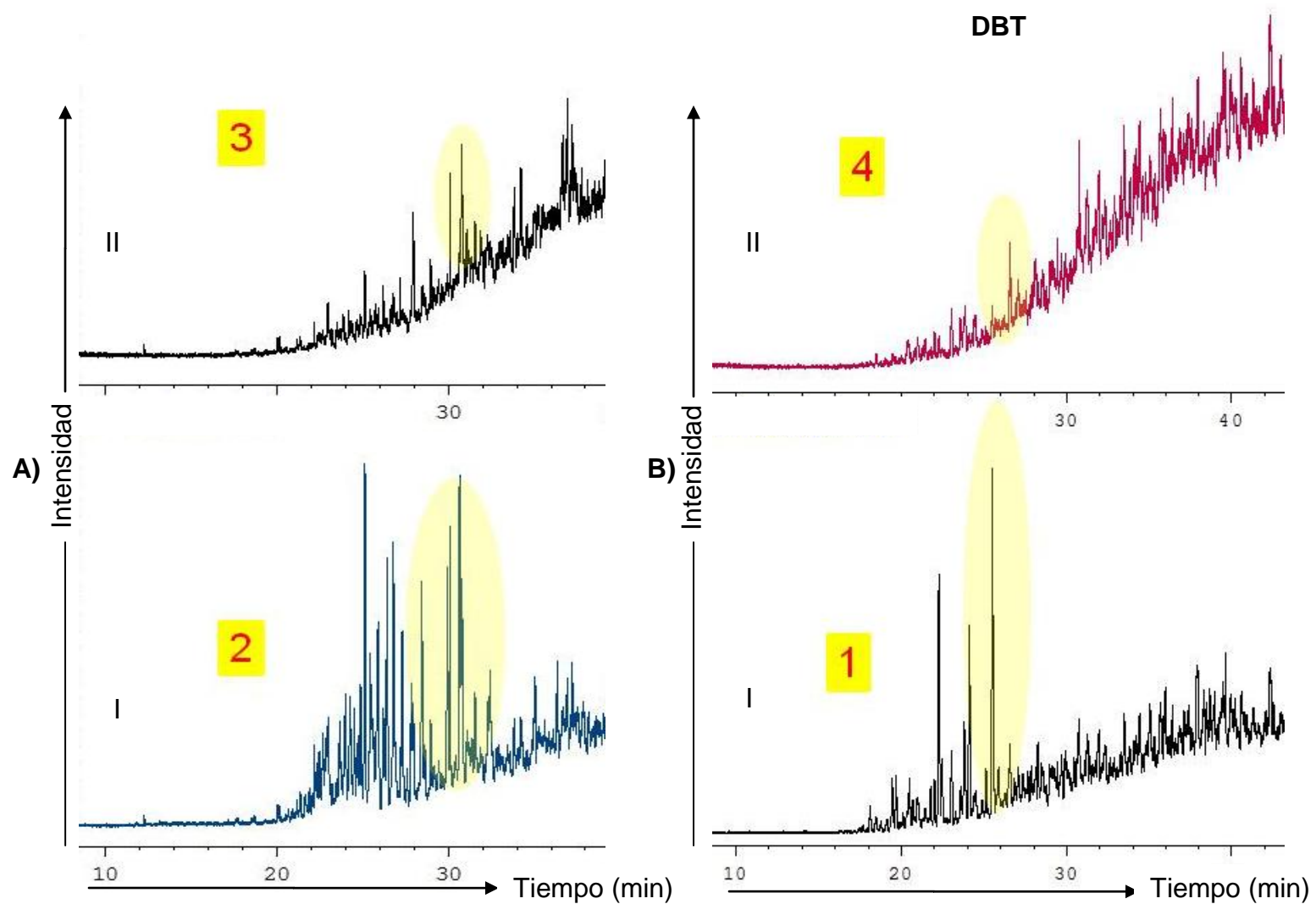


Figura 114. A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  184 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 I.) 1951 ft (594,7 m) II.) 2141 ft (652,6 m)

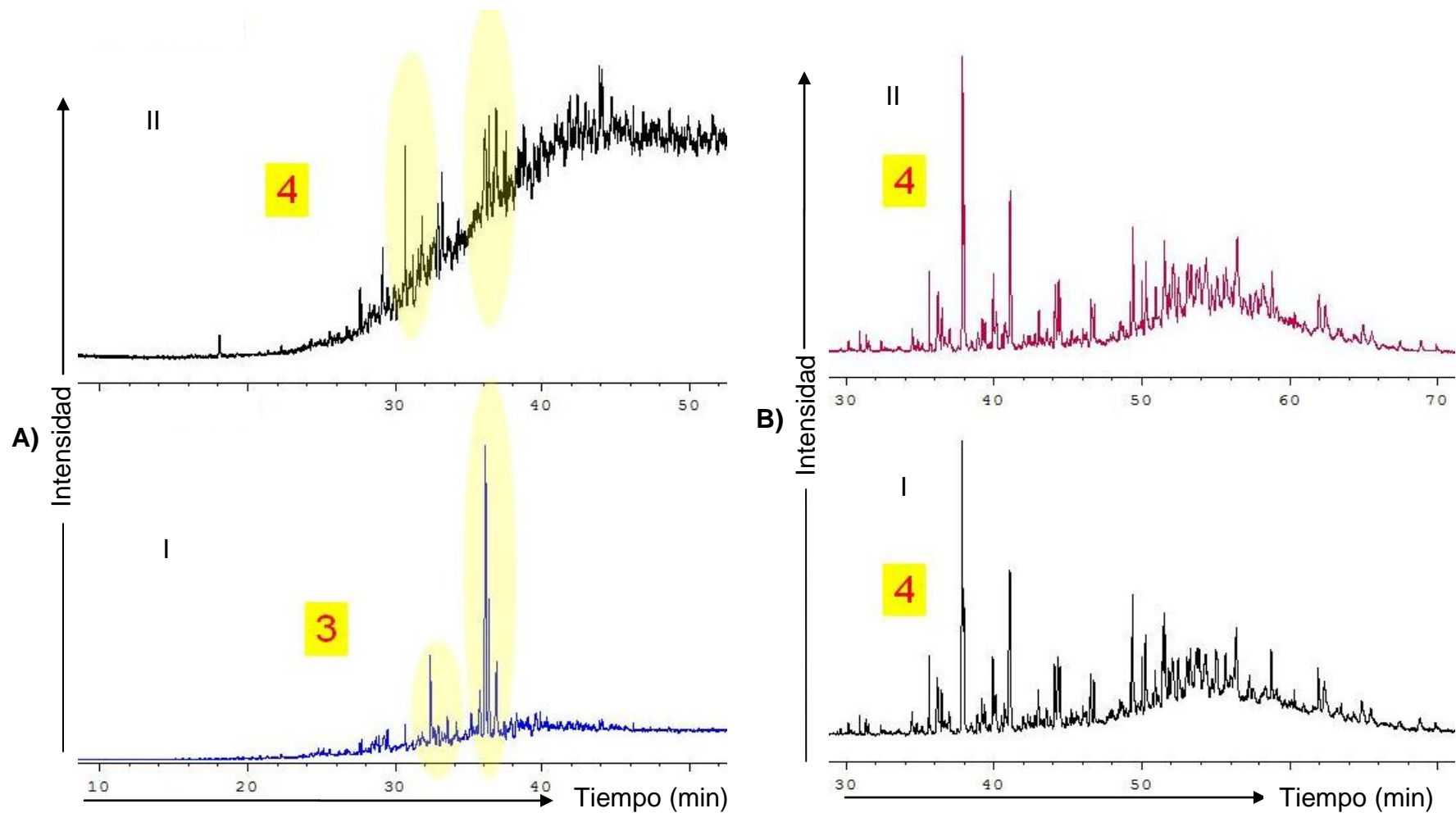


Figura 115.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  217 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-86 I.) 1951 ft (594,7 m) II.) 2141 ft (652,6 m)

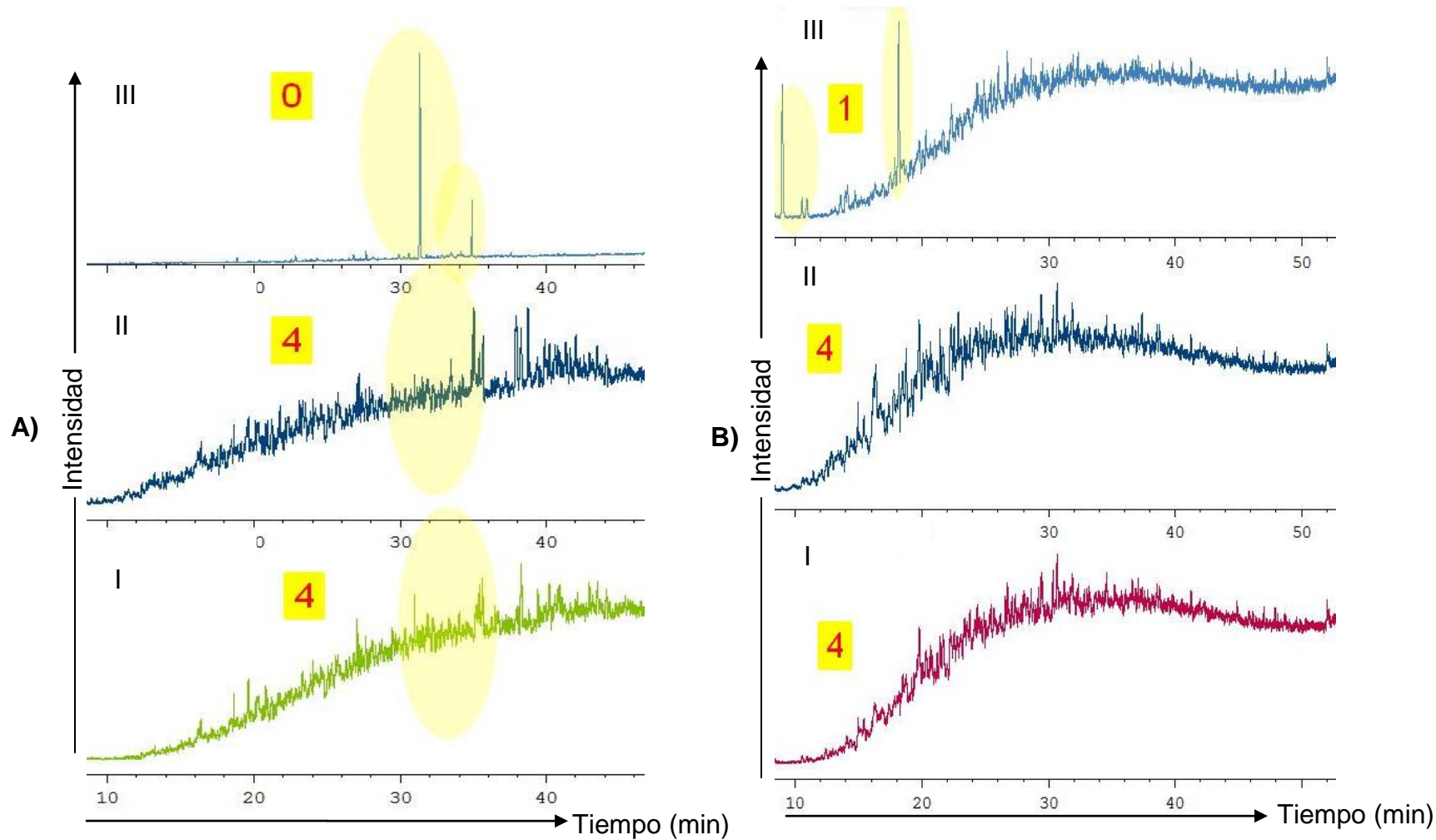


Figura 116.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  105 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  128+142 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 I.) 1845 ft (562,4 m) II.) 1991 ft (606,9 m) III.) 2103 ft (641 m).

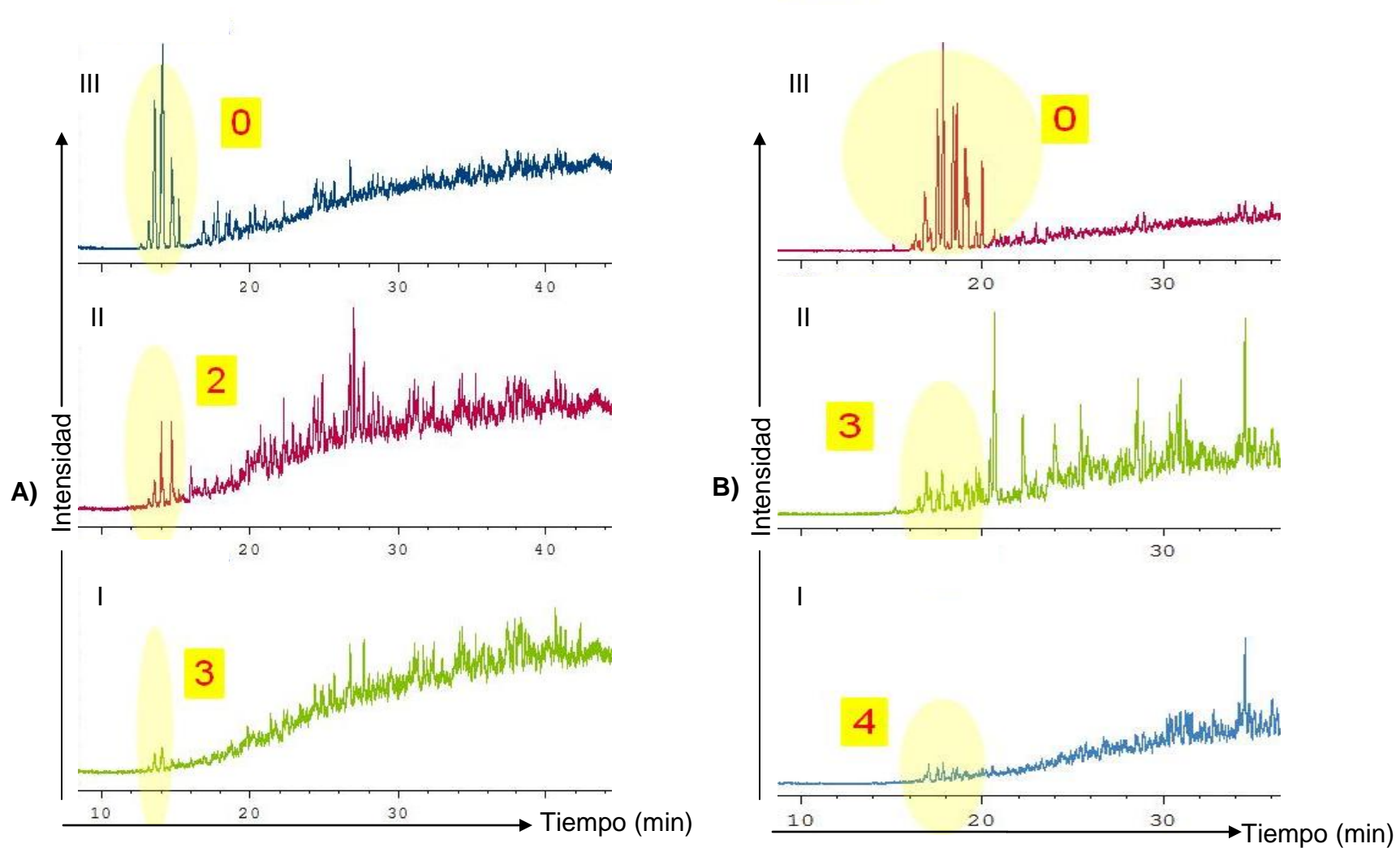


Figura 117.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  156 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  170 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 I.) 1845 ft (562,4 m) II.) 1991 ft (606,9 m) III.) 2103 ft (641 m).

1=4MeD 2=3+2MeD 3=1MeD

1 2 3

DBT

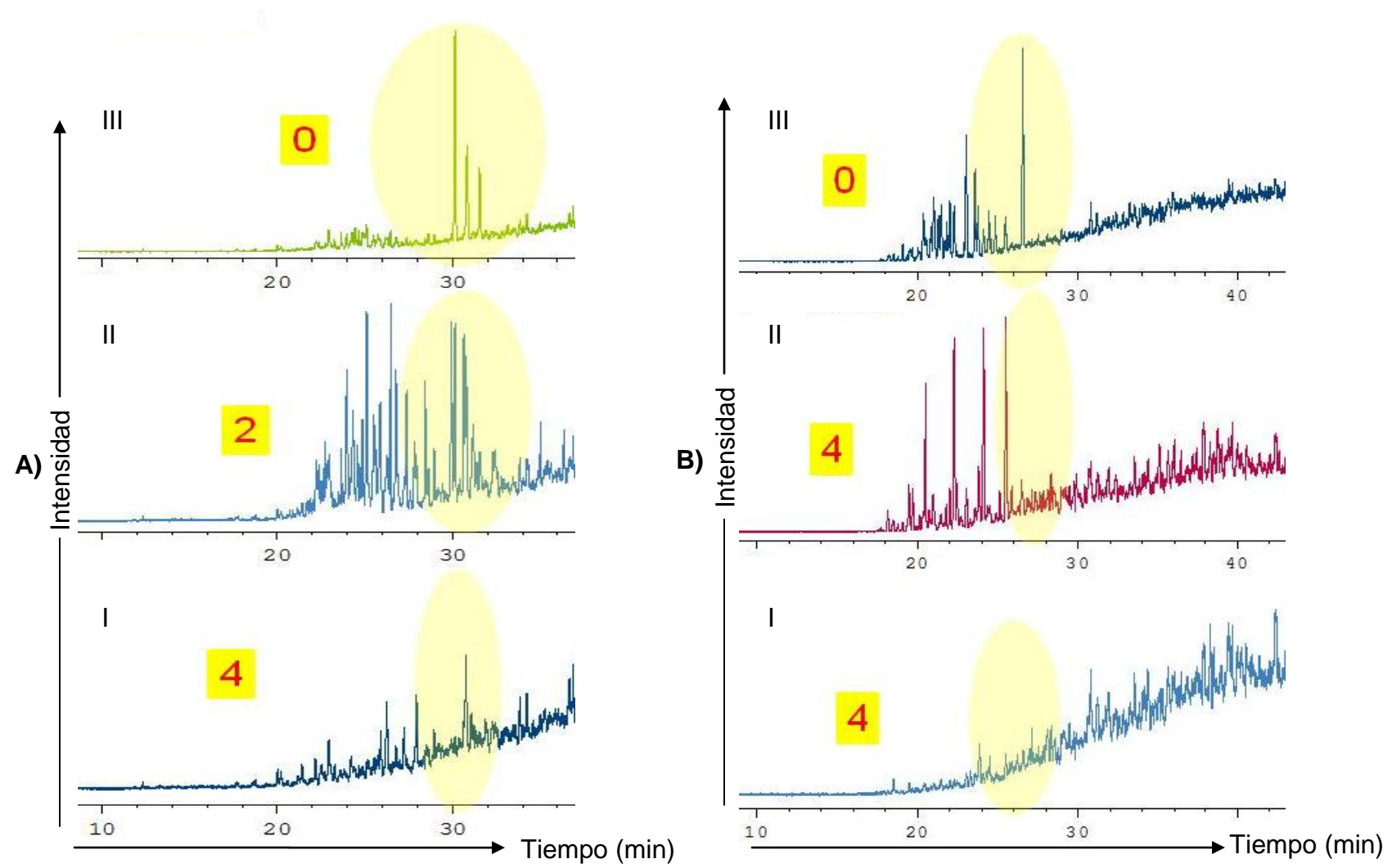


Figura 118.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 198 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion m/z 184 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 I.) 1845 ft (562,4 m) II.) 1991 ft (606,9 m) III.) 2103 ft (641 m).

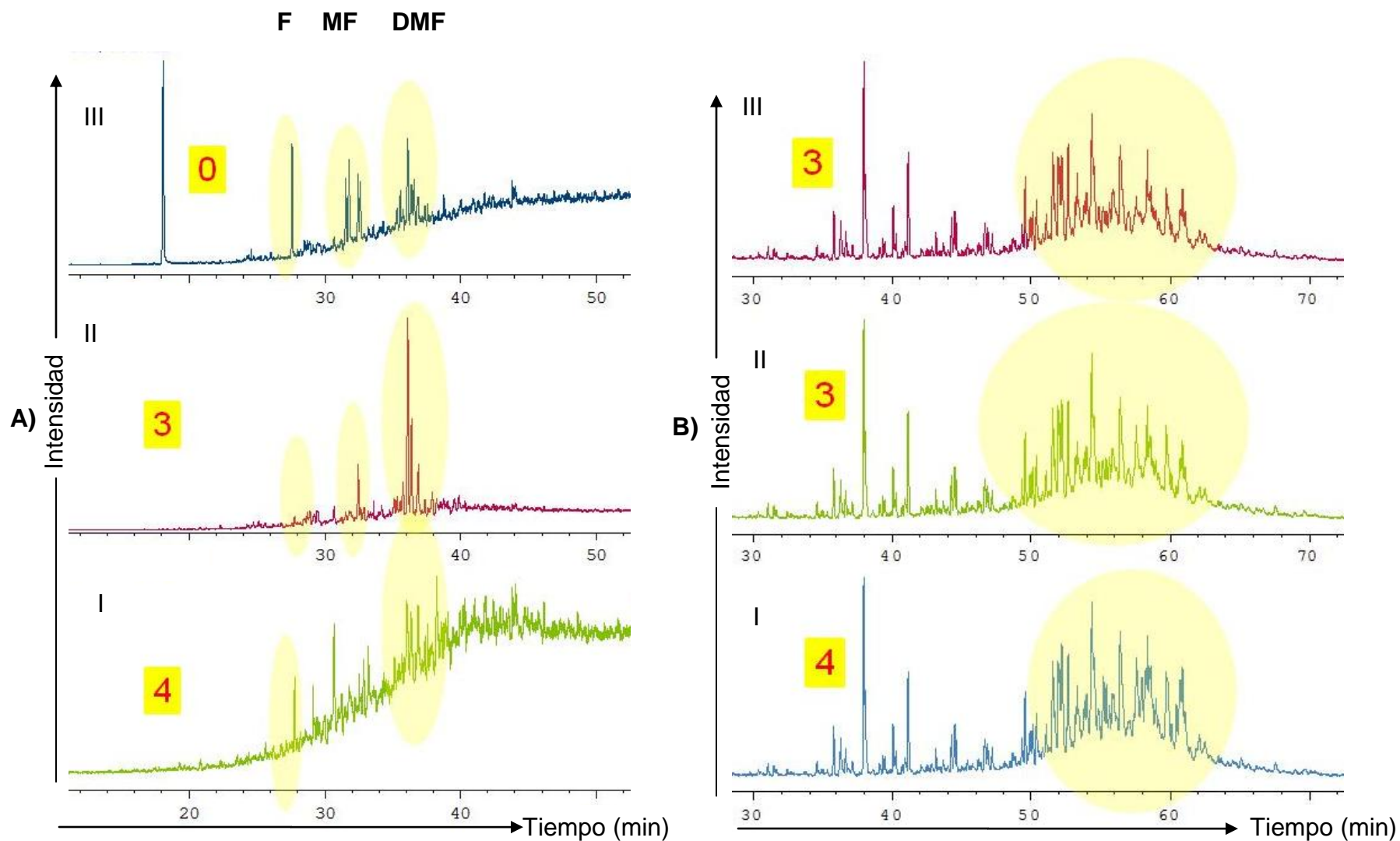


Figura 119.A) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  178+192+206 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19. B) Registro cromatográfico de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos, ion  $m/z$  217 de muestras a diferentes profundidades del pozo FN-19 I.) 1845 ft (562,4 m) II.) 1991 ft (606,9 m) III.) 2103 ft (641 m).

## ANEXOS 6 Espectros de masa

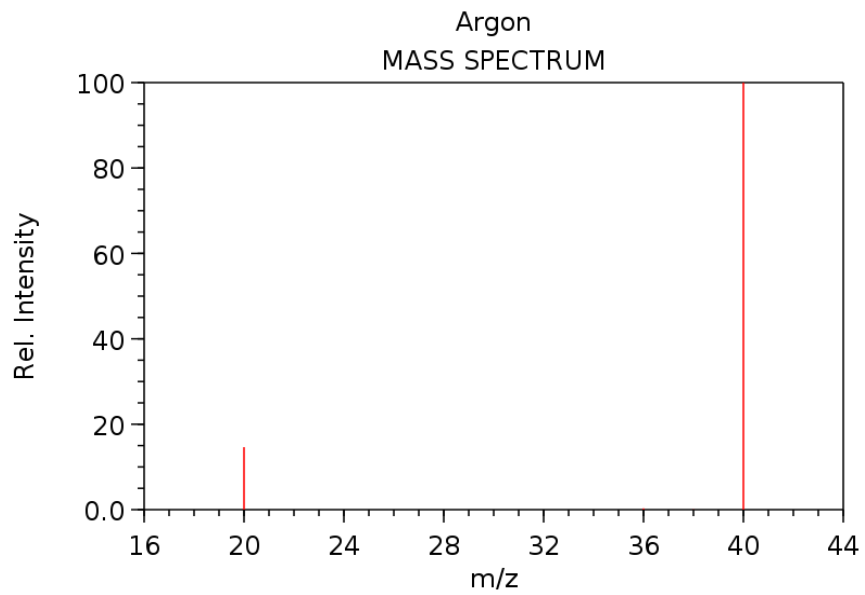


Figura 120. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del argón

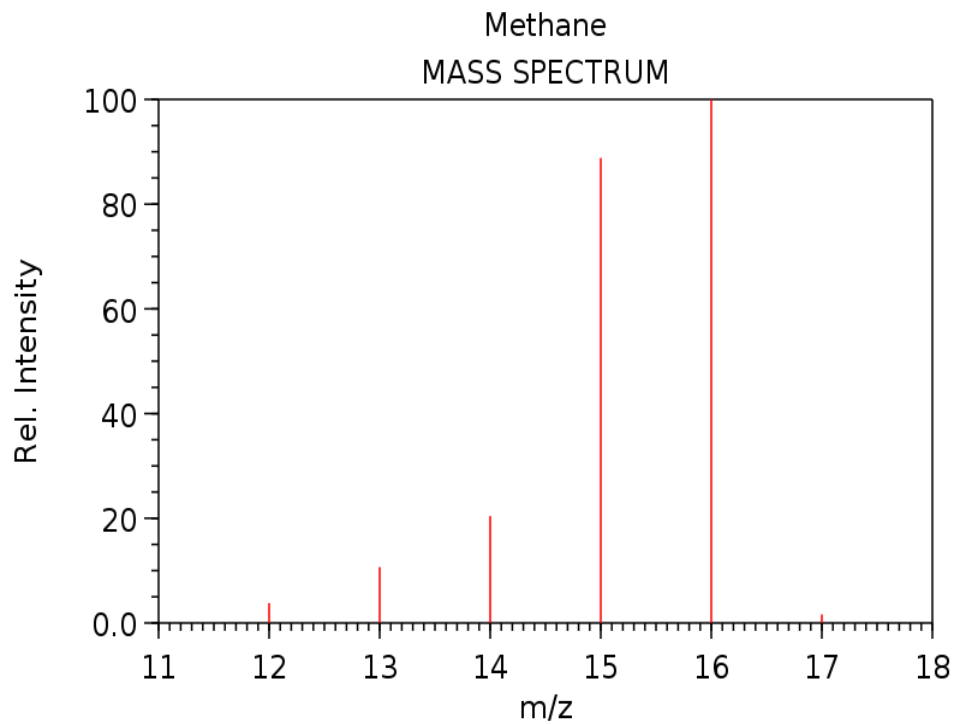


Figura 121. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del metano

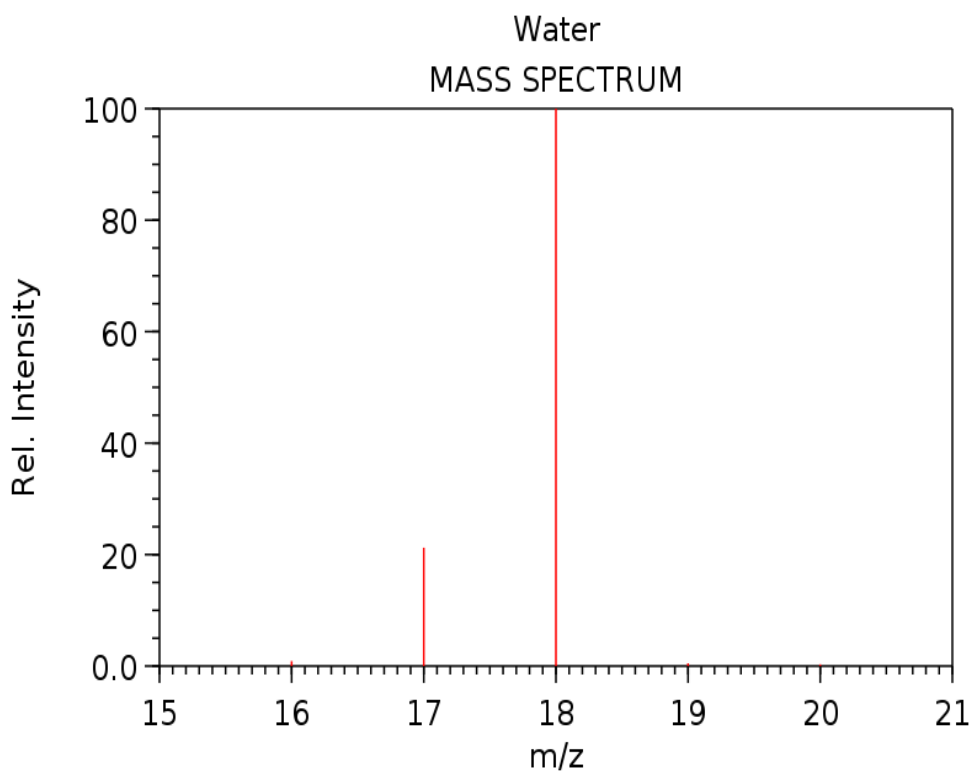


Figura 122. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del agua

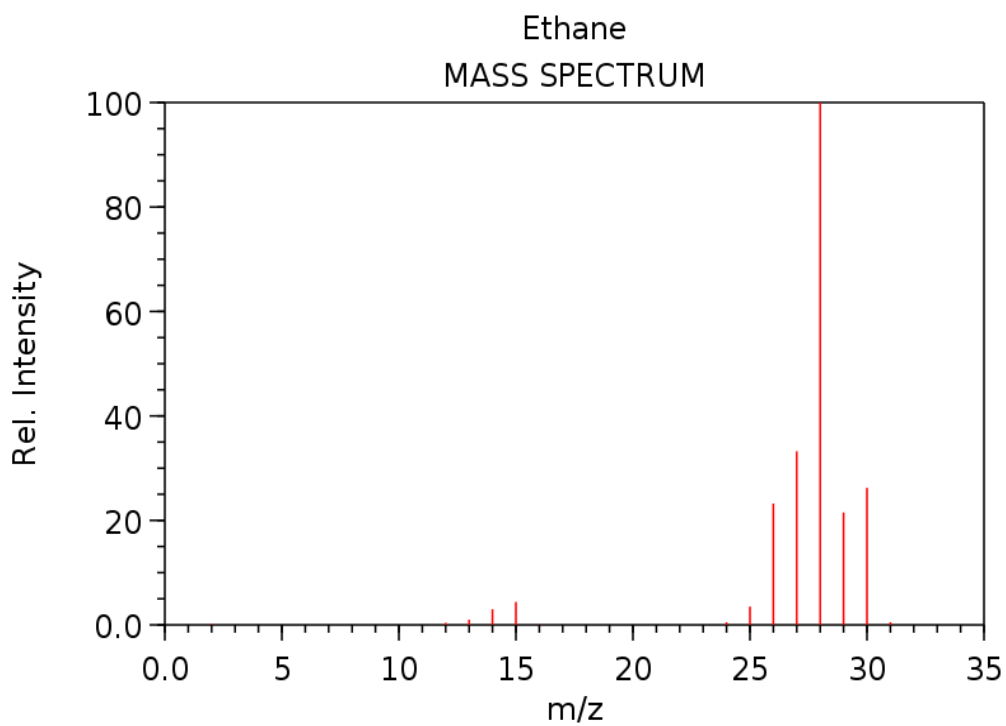


Figura 123. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del etano

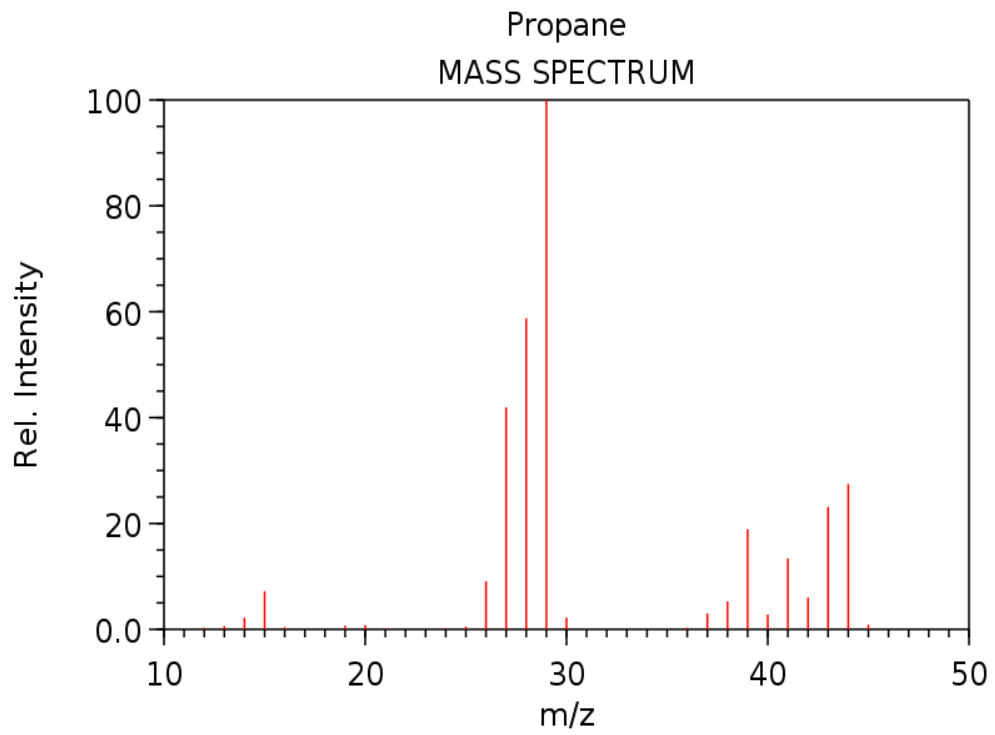


Figura 124. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del propano

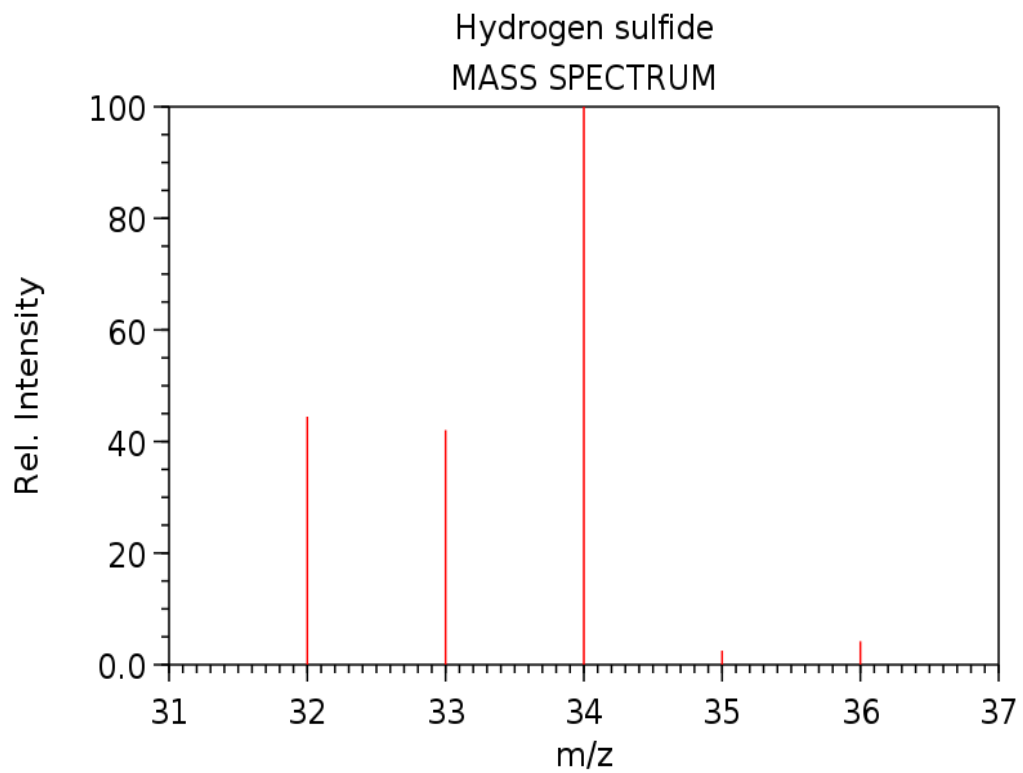


Figura 125. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del Sulfuro de hidrogeno

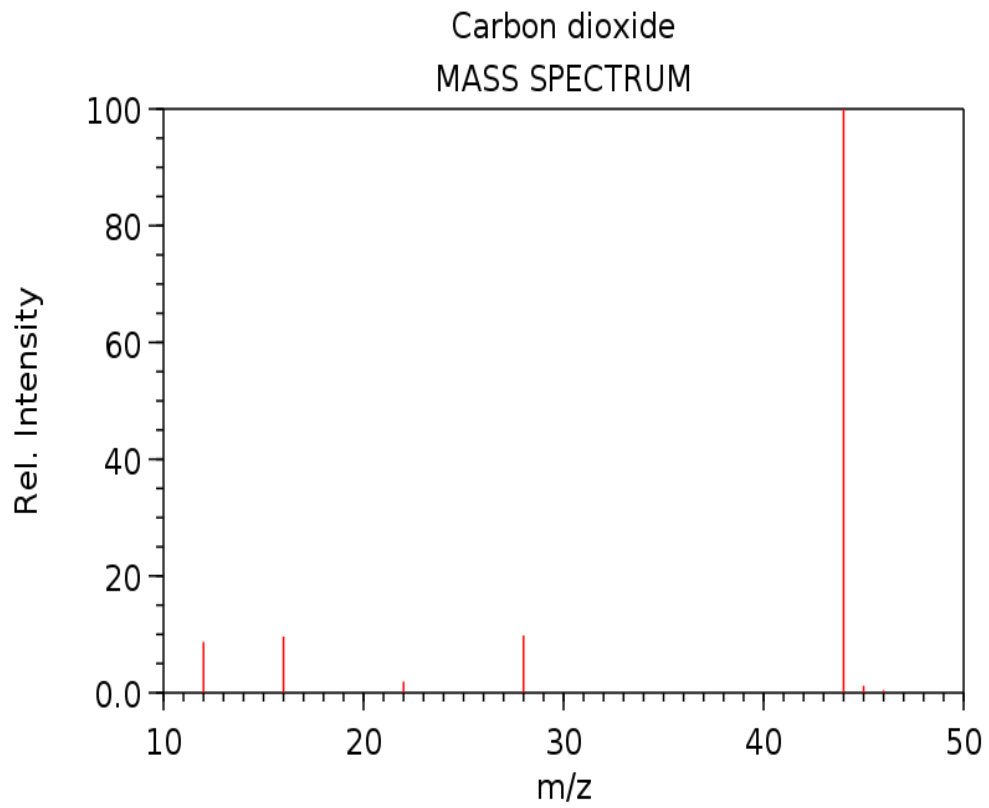


Figura 126. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del dióxido de carbono

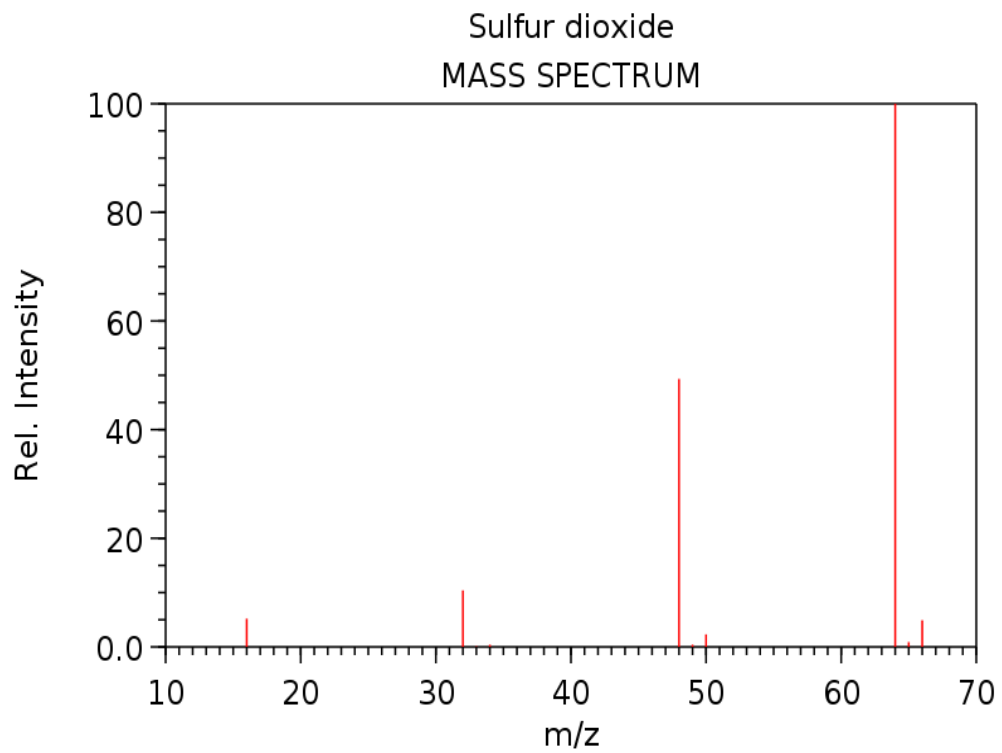


Figura 127. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del dióxido de azufre

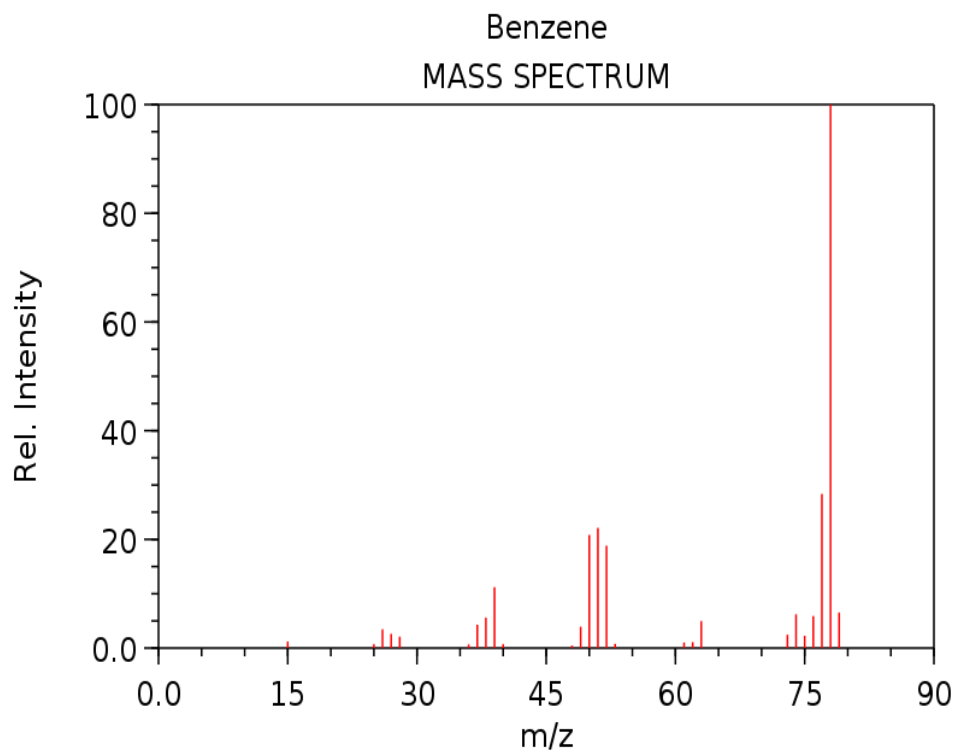


Figura 128. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del benceno

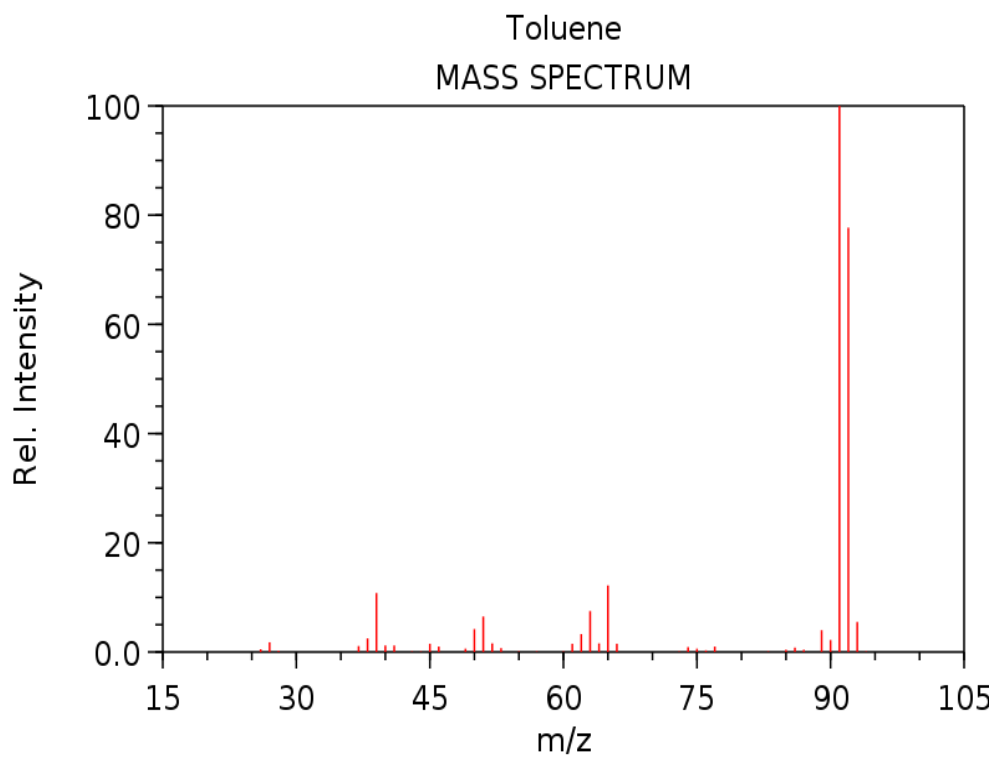


Figura 129. Patrón de fraccionamiento (relación m/z) del tolueno