

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



**EFFECTO DE LA INYECCIÓN DE UN SOLVENTE ORGÁNICO EN LOS
CRUDOS DEL ÁREA JUNÍN DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO
“HUGO CHÁVEZ” Y SUS IMPLICACIONES EN LA CALIDAD DE LOS
CRUDOS**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela, por el
TSU. Mayorga L. Martínez G., como requisito
para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico
II y optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, octubre de 2016

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“EFECTO DE LA INYECCIÓN DE UN SOLVENTE ORGÁNICO EN LOS CRUDOS DEL ÁREA JUNÍN DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO “HUGO CHÁVEZ” Y SUS IMPLICACIONES EN LA CALIDAD DE LOS CRUDOS”**, presentado por el TSU. Mayorga L. Martínez G., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos por esta Magna Casa de Estudios, para optar al título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Patricia Lugo

Tutor



Dr. José A. García

Tutor



Prof. Karla Quintero

Jurado



MSc. Jhaisson Vásquez

Jurado

DEDICATORIA

A Dios todo poderoso.

Por llenarme de amor, paz y paciencia para lograr felizmente esta nueva meta en mi vida.

A la memoria de mis padres.

Por enseñarme que nada es fácil en la vida y para poder obtener las metas propuestas hay que ser perseverante hasta lograr vencer los obstáculos que se nos presentan en nuestra corta trayectoria.

A mi familia, esposa e hijos.

Por brindarme todo su apoyo y estar siempre presente en cada momento de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios todo poderoso y la virgen María por darme vida, fortaleza y salud para poder culminar esta nueva meta.

A la Universidad Central de Venezuela por abrirme sus puertas, a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ciencias de la Tierra por darme la oportunidad de culminar mis estudios de pregrado de Lic. en Geoquímica.

A PDVSA Intevep, S.A., por darme la oportunidad de continuar mi formación profesional y todo el apoyo brindado durante la realización de mi Trabajo Especial de Grado.

A mis tutores, la profesora Patricia Lugo y el Dr. José A. García, por guiarme y brindarme todo el apoyo, disposición y dedicación incondicional en la realización de mi Trabajo Especial de Grado.

A mi familia, esposa e hijos, por brindarme todo su apoyo y comprensión en la culminación y logro de esta nueva meta en mi vida, sin ellos no hubiese sido posible el éxito de la misma.

A todos mis compañeros de trabajo y amigos, en especial a Ramón Gómez, Lenin Ortega, Alí Duran, Maren Salas, Carmen Rodríguez, Frank Cabrera, Darío Delfín, Francisco Araujo, Álvaro Saavedra, Ángel Maita y a todos aquellos que no recordé al momento de realizar este escrito, sin su valiosa colaboración y apoyo brindado la realización de este trabajo no hubiese sido posible.

A todos ustedes de verdad mi reconocimiento y gracias mil gracias.

RESUMEN

Las muestras de crudos del dominio oriental de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" fueron analizadas, con la finalidad de evaluar el efecto de un solvente orgánico en sus propiedades físicas y químicas, y poder caracterizarlos utilizando técnicas analíticas convencionales. Para ello, cinco (5) muestras de crudo fueron captadas en el bloque 5 del área operacional de Junín, correspondiente a los pozos MJ-1, MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5 y 2 muestras de solventes de inyección (S-1 nafta y S-2 crudo comercial), respectivamente. Los resultados se interpretaron en relación a su origen, correlación y procesos secundarios en los yacimientos. Así mismo, los resultados indican que todos los crudos están biodegradados, con pérdida de *n*-alcanos e isoprenoides (pristano y fitano). Para establecer el nivel de biodegradación de los crudos se emplearon las escalas de biodegradación de Peters y Moldowan (1993), Wenger *et al.*, (2002) y Larter *et al.*, (2012) conocida como MANCO. Las mezclas fueron preparadas utilizando el crudo del pozo MJ-4 para cada solvente orgánico (S-1 y S-2). Los valores de viscosidad y gravedad API fueron mejores para el solvente S-1 que para el solvente S-2. Fue propuesto un sistema de simulación con criterio de producción para determinar el porcentaje de solvente en una mezcla utilizando una técnica geoquímica (análisis de biomarcadores). En este sentido fue utilizado el crudo MJ-4 y el solvente S-1 para preparar la mezcla problema (S-1 = 20%) y determinar este porcentaje de solvente utilizando el área del pico correspondiente al compuesto 2,6 + 2,7 dimetilnaftaleno en el fragmentograma de masa ion *m/z* 156 para la muestra problema. El valor calculado fue 21,78%, el cual es muy bueno de acuerdo a Kaufman *et al.* (1987).

Palabras clave: Crudos pesados, mezcla de crudo, Faja Petrolífera del Orinoco.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Contenido	Paginas
1.- INTRODUCCIÓN.....	15
2.- OBJETIVOS.....	17
3.- MARCO TEORICO.	18
3.1.- Yacimiento de petróleo.	18
3.2.- Petróleo.	18
3.3.- Crudo.	18
3.4.- Génesis del petróleo de la FPO.	20
3.5.- Geoquímica de yacimiento	20
3.6.- Procesos que alteran la composición del crudo.....	21
3.6.1.- Alteración térmica.....	21
3.6.2.- Segregación gravitacional..	22
3.6.3.- Condensación retrograda.	22
3.6.4.- Fraccionamiento evaporativo.....	22
3.6.5.- Desasfaltación..	22
3.6.6.- Lavado por aguas.....	22
3.6.7.- Biodegradación.....	23
3.6.8.- Escala de biodegradación..	24
3.7.- Métodos de recuperación de petróleo.....	27
3.7.1.- Recuperación primaria.....	28

3.7.2.- Recuperación secundaria.....	28
3.7.3.- Recuperación terciaria o mejorada.....	29
3.8.- Antecedentes.....	33
3.9.- Descripción del área de estudio.....	36
3.9.1.- Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO).....	36
3.9.2.- Características generales.....	37
3.9.3.- Descripción geológica.....	38
3.9.4.- Características estructurales.....	38
4.- MARCO METODOLÓGICO.....	40
4.1.- Toma de muestras.....	40
4.2.- Fase de campo.....	40
4.3.- Fase de post campo.....	40
5.- MARCO EXPERIMENTAL.....	41
5.1.- Evaluación de los crudos y solventes.....	42
5.1.1.- Deshidratación.....	42
5.1.2.- Determinación de la concentración de metales traza.....	42
5.1.3.- Determinación de la concentración de azufre.....	42
5.1.4.- Determinación de la gravedad API.....	42
5.1.5.- Determinación de la viscosidad cinemática.....	43
5.1.6.- Separación SARA.....	43

5.1.7.- Cromatografía de gases de la fracción de hidrocarburos saturados C ₁₅₊	44
5.1.8.- Determinación de los biomarcadores saturados (iones <i>m/z</i> 177, 191, 217, 218) por cromatografía de gases acoplada espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos saturados.	44
5.1.9.- Determinación de los biomarcadores aromáticos (iones <i>m/z</i> 253 y 231) y los marcadores aromáticos (iones <i>m/z</i> 128, 142, 156, 170, 178, 184, 192, 198 y 206) por cromatografía de gases acoplada espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos	44
5.2.- Preparación de mezclas.	45
5.3.- Preparación de una muestra problema con criterio de producción.....	47
6.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	48
6.1.- Evaluación de los crudos.	48
6.1.1.- Composición SARA	50
6.1.3.- Nivel de biodegradación.....	53
6.1.3.1.- Escala de Peters y Moldowan (1993); Wenger <i>et al.</i> (2002)	53
6.1.3.2.- Escala de Larter <i>et al.</i> (2012)	61
6.2.- Evaluación de los solventes.....	68
6.2.1.- Propiedades físicas.....	68
6.2.2.- Composición SARA.....	68
6.2.3.- Nivel de biodegradación.....	70
6.3.- Evaluación de las mezclas.....	82
6.3.1.- Propiedades físicas.....	82

6.3.2.- Composición SARA.....	83
6.4.- Determinación del porcentaje de solvente en la mezcla.	86
7.- CONCLUSIONES	91
7.- RECOMENDACIONES	92
9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
8.- ANEXOS	101

ÍNDICE DE TABLAS

Contenido	Paginas
Tabla 1	Clasificación de los crudos según la gravedad API.....19
Tabla 2	Tipos de compuestos y orden de biodegradación (Peters y Moldowan (1993); Wenger et al. (2002)).....25
Tabla 3	Categorías y compuestos utilizados para la escala de Larter et al. (2012), que demuestra la resistencia a la biodegradación.....27
Tabla 4	Composición porcentual para realizar las mezclas.....46
Tabla 5	Propiedades físicas y químicas de los crudos.....48
Tabla 6	Composición SARA de los crudos.....51
Tabla 7	Identificación de los picos de los compuestos en el fragmentograma de masa (ión m/z 191) para los terpanos.....57
Tabla 8	Identificación de los picos de los compuestos en el fragmentograma (ión m/z 253) para los esteranos monoaromáticos.....60
Tabla 9	Identificación de los picos de los compuestos en el fragmentograma (ión m/z 231) para los esteranos triaromáticos.....61
Tabla 10	Compuestos utilizados en la determinación del número MANCO para los crudos.....67
Tabla 11	Propiedades físicas de los solventes68
Tabla 12	Composición SARA de los solventes.....69
Tabla 13	Compuestos utilizados en la determinación del número MANCO para el solvente S-2.....81
Tabla 14	Propiedades físicas de las mezclas realizadas con el crudo MJ-4 los solventes S-1 y S-2.....82
Tabla 15	Composición SARA de los solventes y las mezclas.....83
Tabla 16	Gravedad API e índice de inestabilidad coloidal (IIC) de los crudos, solventes y mezclas.....85
Tabla 17	Cantidad porcentual de solvente en las mezclas y el área del pico correspondiente al compuesto dimetilnaftaleno (DMN).....87

Tabla 18	Cantidad porcentual de solvente S-1, conocido y calculado en la muestra problema A-6.....	90
-----------------	---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Contenido	Paginas
Figura 1 Yacimiento de petróleo.....	18
Figura 2 Recuperación secundaria.....	29
Figura 3 Inyección de solvente.....	31
Figura 4 Área de estudio y ubicación de los pozos.....	37
Figura 5 Esquema de la marcha analítica.....	41
Figura 6 Concentración de vanadio vs. concentración de níquel	49
Figura 7 Concentración de azufre, vanadio y níquel en función de la gravedad API (Peters <i>et al.</i> , 2005).....	50
Figura 8 Diagrama ternario de la composición SARA (Wehner, 1973).....	52
Figura 9 Cromatograma de gases para la fracción de hidrocarburos saturados (C ₁₅ +), para la muestra MJ-1.....	54
Figura 10 Fragmentograma de masa de los esteranos (ión <i>m/z</i> 217) para la muestra MJ-1.....	55
Figura 11 Fragmentograma de masa de los esteranos (ión <i>m/z</i> 218) para la muestra MJ-1.....	55
Figura 12 Fragmentograma de masa de los terpanos (ión <i>m/z</i> 191) para la muestra MJ-1.....	56
Figura 13 Fragmentograma de masa de los terpanos (iones <i>m/z</i> 177 y 191) para la muestra MJ-1.....	58
Figura 14 Fragmentograma de masa representativo de los esteranos monoaromáticos (ión <i>m/z</i> 253) para la muestra MJ-1.....	59
Figura 15 Fragmentograma de masa representativo de los esteranos triaromáticos (ión <i>m/z</i> 231) para la muestra MJ-1.....	60
Figura 16 Fragmentograma de masa del alquiltoluenos (ión <i>m/z</i> 105) para la muestra MJ-1.....	62
Figura 17 Fragmentograma de masa del naftaleno (ión <i>m/z</i> 128) para la muestra MJ-1.....	63

Figura 18	Fragmentograma de masa de los homólogos metilados del naftaleno (iones m/z 142, 156 y 170) para la muestra MJ-1.....	64
Figura 19	Fragmentograma de masa del dibenzotiofeno y sus homólogos metilados (iones m/z 184 y 198) para la muestra MJ-1.....	65
Figura 20	Fragmentograma de masa del fenentreno y su homólogos metilados (iones m/z 178, 192 y 206) para la muestra MJ-1.....	66
Figura 21	Diagrama ternario de la composición SARA para los solventes (Wehner, 1973)	69
Figura 22	Cromatograma de gases de la fracción de los hidrocarburos saturados C_{15+} para el solventes S-2 (Wehner, 1973).....	71
Figura 23	Fragmentograma de masa de los esteranos (ión 217) para la muestra de solvente S-2	72
Figura 24	Fragmentograma de masa de los esteranos (ión 218) para la muestra de solvente S-2.....	72
Figura 25	Fragmentograma de masa de los terpanos (ión 191), para la muestra de solvente S-2	73
Figura 26	Fragmentograma de masa de los terpanos (ión 191 y 177) para la muestra de solvente S-2.....	74
Figura 27	Fragmentograma de masa de los esteranos monoaromáticos (ión 253) para la muestra de solvente S-2.....	75
Figura 28	Fragmentograma de masa de los esteranos triaromáticos (ión 231) para la muestra de solvente S-2.....	76
Figura 29	Fragmentograma de masa del alquiltolueno (ión 105) para la muestra de solvente S-1.....	77
Figura 30	Fragmentograma de masa del alquiltolueno (ión 105) para la muestra de solvente S-2.....	77
Figura 31	Fragmentograma de masa del naftaleno y sus homólogos metilados (iones 128, 142, 156 y 170) para la muestra de solvente S-1.....	78
Figura 32	Fragmentograma de masa del naftaleno y sus homologos metilados (iones 128, 142, 156 y 170) para la muestra de solvente S-2.....	79

Figura 33	Fragmentograma de masa del dibenzotiofeno y sus homólogos metilados (iones 184 y 198) para la muestra de solvente S-2.....	80
Figura 34	Fragmentograma de masa del fenantreno y sus homólogos metilados (iones 178, 192 y 206) para la muestra de solvente S-2.....	80
Figura 35	Diagrama ternario de la composición SARA para los solventes, mezclas y crudo (Wehner, 1973).....	84
Figura 36	Gravedad API vs. Índice de inestabilidad coloidal para todas las muestras.....	85
Figura 37	Fragmentograma de masa (ión m/z 156) para determinar el área del compuesto 3,6+2,6 dimetilnaftaleno, en la muestra A-5.....	87
Figura 38	Relación de áreas del compuesto 3,6+2,6 dimetilnaftaleno vs la cantidad porcentual de solvente en las mezclas A.....	89
Figura 39	Fragmentograma de masa (ión m/z 156) para determinar el área del compuesto 3,6+2,6 dimetilnaftaleno, en la muestra problema A-6...	90

INTRODUCCIÓN

Los crudos pesados son aquellos que tienen una gravedad API entre 10 y 20°. En el mundo existen más de 6 trillones de barriles (1 trillón de m³) de petróleo *in situ* atribuidos a los crudos pesados, equivalente al triple de reservas combinadas de petróleo y de gas convencionales del mundo (Pitts, 2009).

Venezuela posee varios yacimientos de crudo pesado, siendo el más importante la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO) la cual cubre un área de 55.000 km² (Pitts, 2009). Debido a la alta viscosidad que poseen estos crudos, se hace complicado su manejo y transporte desde el sitio de origen hasta los mejoradores en las refinerías donde son convertidos en derivados de mayor valor agregado. Por este motivo, es necesario utilizar métodos y técnicas de recuperación que mejoren la viscosidad y densidad de estos crudos, logrando así aumentar el factor de recobro (FR).

La utilización de solventes como método de recuperación mejorada, es uno de los primeros procesos que se empleó para extraer petróleo desde el medio poroso, basado en la inyección de gas licuado de petróleo (GLP). Este método, consiste en inyectar gas licuado del petróleo (GLP) en pequeños tapones y desplazarlo por medio de otro tapón de gas seco. El proceso resultó cada vez menos atractivo a medida que el valor comercial del solvente aumentaba (De Ferrer, 2001).

Los métodos de recuperación mejorada se han orientado solo a mejorar las propiedades físicas del crudo, para aumentar el FR, sin estudiar el efecto que estos métodos pudiesen ocasionar a las propiedades químicas de los crudos. Basados en ello, la investigación tiene como objetivo caracterizar los crudos del área de Junín de la FPO; así como también, evaluar el efecto de un solvente orgánico en sus propiedades físicas y químicas. Para ello, fue necesario determinar parámetros físicos (viscosidad, gravedad API) y químicos (composición SARA, distribución de *n*-alcanos, biomarcadores saturados y marcadores aromáticos) en muestras de crudo, solvente y mezclas conocidas de ellos, esto con la finalidad de conocer el tipo de crudo presente en el yacimiento, la posible

alteración que pudiese causar el solvente al crudo cuando se mezclan, así como, determinar la cantidad óptima de solvente orgánico a mezclar.

OBJETIVOS

2.- OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del método de recuperación por inyección de un solvente orgánico en las propiedades físicas y químicas del crudo del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”.

Para cumplir con este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos.

2.1.- Objetivos específicos

1. Determinar las propiedades físicas (viscosidad, gravedad API) y químicas (composición SARA, distribución de *n*-alcanos, biomarcadores saturados y aromáticos) en muestras de crudo.
2. Determinar las propiedades físicas (viscosidad, gravedad API) y químicas (composición SARA, distribución de *n*-alcanos, biomarcadores saturados y aromáticos) en muestras del solvente a inyectar.
3. Realizar mezclas de crudo con el solvente de inyección en concentraciones conocidas con la finalidad de evaluar su efecto en los parámetros físicos y químicos en la mezcla, para determinar la concentración óptima diluyente que se utilizará en la mezcla.

3.- MARCO TEORICO

A continuación se plantean las bases teóricas y los antecedentes más importantes relacionados con la investigación.

3.1.- Yacimiento de petróleo

Un yacimiento de petróleo es una formación geológica que contiene gas, crudo y agua en diferentes proporciones, un ejemplo de ello se muestra en la figura 1. Estos fluidos están presentes en los espacios porosos que están conectados entre sí, presentándose comúnmente entre los granos de arenas o en las cavidades de las rocas carbonáticas, recubierta de un sello con una baja permeabilidad, el cual permite la acumulación de los fluidos (Kaufman *et al.*, 1990).

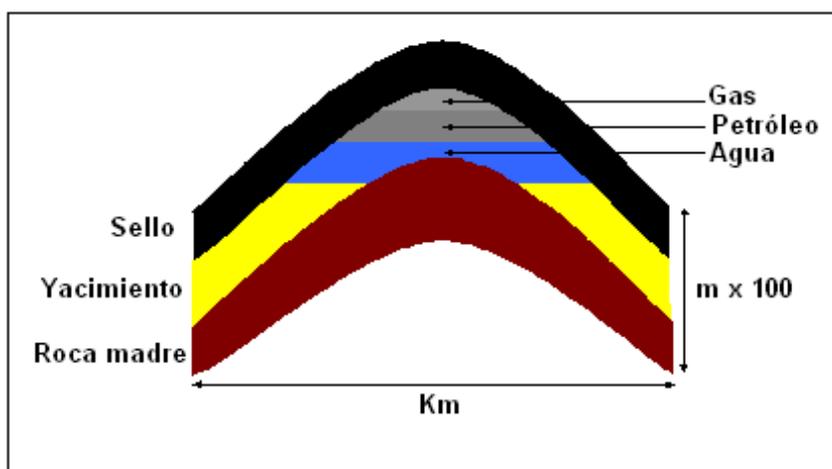


Figura 1. Yacimiento de petróleo (Álvarez, 2006).

3.2.- Petróleo

Mezcla compleja natural de material formado principalmente por moléculas que contienen carbono e hidrógeno, con cantidades importantes de nitrógeno, azufre, oxígeno y concentraciones menores de vanadio, níquel y otros elementos traza. También puede encontrarse en estado gaseoso, líquido, semi-sólido o sólido, como gas natural, crudo o como sólidos asfálticos respectivamente (Barrer, 1985).

3.3.- Crudo

Es una mezcla de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y de alta masa molecular (resinas y asfaltenos), que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (Tissot y Welte, 1984). Estas mezclas pueden encontrarse en diferentes proporciones dentro de cada yacimiento (Tissot y Welte, 1984). La composición del crudo varía en función de su edad, origen y ubicación (Tissot y Welte, 1984).

Existen muchas formas para clasificar el crudo, pero la más utilizada es de acuerdo a su gravedad API (Instituto Americano del Petróleo). La siguiente tabla muestra la clasificación del petróleo según (Brady *et al.* 2006).

Tabla 1. Clasificación de los crudos según la gravedad API (Brady *et al.* 2006).

CRUDO	GRAVEDAD API
Condensado	> 40
Liviano	40 a 30,1
Mediano	30 a 22,1
Pesado	22 a 10,1
Extra pesado	< 10

En este caso nos enfocaremos en los crudos pesados y extrapesados por ser los crudos presentes en los yacimientos de la FPO, donde se realizó la presente investigación.

3.4.- Génesis del petróleo de la FPO.

La génesis de los hidrocarburos de la FPO es motivo de controversia desde el conocimiento inicial de este gran yacimiento. Existen varias hipótesis sobre la generación del petróleo de la FPO, pero la más aceptada es que el petróleo presente en este yacimiento es el resultado de procesos de biodegradación de tipos más livianos, como los que se encuentran en los campos al norte de la FPO, en la Cuenca Oriental de Venezuela (Martínez, 1987).

La generación, migración y acumulación de petróleo ha ocurrido continuamente desde el inicio del Oligoceno, en las zonas más profundas bajo el frente de corrimiento, hasta los acuíferos distales de la Cuenca Oriental hacia el sur (Marín, 2002). En el sur del estado Guárico, las unidades cretácicas y terciarias se acuñan gradualmente, generando trampas estratigráficas y sellos asfálticos en lo que hoy se conoce como la FPO. En estos yacimientos la migración parece haber ocurrido no sólo de norte a sur, sino también desde el noreste al suroeste (Marín, 2002). Los sellos lutíticos más importantes se encuentran dentro de las mismas unidades del yacimiento, como en las formaciones Roblecito, Chaguaramas y Oficina donde las trampas constituyen combinaciones de tipo estructural (fallas extensionales) y estratigráficas (canales arenosos) (Marín, 2002).

Venezuela posee más del 65% de las reservas de crudos pesados y extra pesados del mundo, las cuales en conjunto con las arenas bituminosas canadienses, representan más del 75% de estos yacimientos, con cerca de 3.600 millones de barriles de crudo *in situ* (Baumeister *et al.*, 2010).

3.5.- Geoquímica de yacimiento

La geoquímica desde el punto de vista de yacimiento, estudia las variaciones de la composición de los fluidos en este sistema (agua, crudo y gas), a escala espacial y temporal, y proporcionan información sobre el desarrollo de la cuenca petrolífera, con detalles de llenado, fugas y mezcla de petróleo en tiempo real (Kaufman *et al.*, 1990). Además elucidada mediante la caracterización elemental, molecular e isotópica, los procesos de entrapamiento y llenado de los

fluidos en el yacimiento y las interacciones fluido-fluido-roca que se originan u originaron en el tiempo geológico (Kaufman *et al.*, 1990).

3.6.- Procesos que alteran la composición del crudo

Los procesos y factores que afectan la composición de los crudos tienen lugar antes, durante y después de entramparse (Blanc y Connan, 1994). Una vez que el crudo se encuentra acumulado en el yacimiento, éste puede sufrir eventos de alteración, ocasionando cambios en las características originales del mismo. Entre los principales procesos de alteración que pueden variar la composición de un crudo en el yacimiento se mencionan los siguientes: alteración térmica, degradación física y biológica (lavado por agua y biodegradación) segregación gravitacional, condensación retrograda, fraccionamiento evaporativo y desasfaltación (Waples, 1981; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996; Posada, 2001; Escobar, 2008).

A continuación se presenta una descripción de estos procesos, haciendo énfasis en la biodegradación y el lavado por agua; dado que los crudos de la FPO se encuentran mayormente alterados por estos procesos (Waples, 1981; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996; Posada *et al.*, 2001; Escobar, 2008).

3.6.1.- Alteración térmica. Una característica común de los crudos en los yacimientos, la cual sucede a escala regional, es la tendencia a incrementar su gravedad API en función de la profundidad. Este proceso por lo general ocurre en yacimientos donde la temperatura está entre 160-200°C, considerando un gradiente geotérmico normal (Blanc y Connan, 1994; Hunt, 1996). Tal alteración, es consecuencia del efecto de la temperatura, donde producto del craqueo térmico, se generan moléculas orgánicas de menor masa molecular a expensas de las de mayor masa molecular.

3.6.2.- Segregación gravitacional. Es el proceso que altera la composición del crudo en respuesta a la acción de la gravedad, observándose que los compuestos NSO (resinas y asfaltenos) se enriquecen en la base de la columna de petróleo, mientras que los hidrocarburos livianos se concentran en la parte superior del yacimiento (Creek y Scharader, 1985; Allen y Allen, 1990; Lira-Galeana *et al.* 1994).

3.6.3.- Condensación retrograda. Este fenómeno es característico de yacimientos de gas y condensado. Está asociado con el comportamiento de una mezcla de hidrocarburos en la región crítica en la cual, a temperatura constante, la fase de vapor en contacto con el líquido puede reducirse por una disminución de la presión; o a presión constante, el vapor condensa por un aumento en la temperatura (Tissot y Welte, 1984). Este fenómeno conlleva a que exista un enriquecimiento relativo en compuestos del tipo asfaltenos y resinas en la base del yacimiento (Tissot y Welte, 1984).

3.6.4.- Fraccionamiento evaporativo. Este proceso consiste en la pérdida anormal de compuestos livianos del crudo en el yacimiento debido a la profundidad, en el intervalo de las gasolinas (C₅-C₁₀) caracterizada por una volatilización preferencial de parafinas de bajo masa molecular, sobre los compuestos aromáticos de alta masa molecular en el crudo (Thompson, 1987).

3.6.5.- Desasfaltación. Es el proceso mediante el cual se produce la precipitación de asfaltenos por la presencia de fluidos livianos y gases generados en el crudo, ya sea por alteración térmica del crudo en el yacimiento o por inyección de gas de baja masa molecular, estos fluidos livianos y gases son transportados durante la migración secundaria hasta el yacimiento (Milner *et al.*, 1977; Tissot y Welte, 1984).

3.6.6.- Lavado por aguas. Consiste en la remoción gradual de los constituyentes livianos del crudo, por la solubilidad que presentan en el agua. Entre ellos se

mencionan: benceno, tolueno, xileno y otros. Este proceso genera enriquecimiento del crudo en la fracción pesada (resinas y asfaltenos) (Evans *et al* 1971; Bailey *et al.*, 1973; Palmer, 1984; Hunt, 1996).

3.6.7.- Biodegradación. Es el resultado la remoción selectiva de ciertos tipos de compuestos orgánicos en su mayoría hidrocarburos saturados debido a la acción microbiana en los crudos, generalmente en yacimientos someros o cercanos a la superficie y en contacto con aguas meteóricas (Bailey *et al.*, 1973; Connan, 1984; Blanc y Connan 1994) (), y ocurre por. Esto genera que los crudos que son biodegradados tengan características de crudos pesados y extrapesados (Connan, 1984).

Para que las bacterias aeróbicas puedan degradar un crudo en un yacimiento, se debe cumplir lo siguiente (Connan 1984; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996):

- a. Acceso de agua meteórica que contengan oxígeno, con concentraciones de oxígeno disuelto de 8 mg/mL.
- b. Presencia de nutrientes (nitratos y fosfatos).
- c. Temperatura entre 65 y 80 °C.
- d. Crudos libres de H₂S, el cual inhibe el desarrollo de las bacterias.
- e. La existencia de un contacto crudo-agua.

El proceso de biodegradación no se limita a las bacterias aeróbicas, también puede ser posible mediante bacterias anaeróbicas como las sulfato-reductoras, aunque éste mecanismo puede ser más lento que las bacterias aeróbicas. En condiciones anaeróbicas, el oxígeno es obtenido a partir de la reducción del ión sulfato. El sulfuro generado podría reaccionar con el crudo, produciendo altas concentraciones de azufre. Cabe destacar, 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 el Fe²⁺ y Zn²⁺ para formar sulfuros, mientras que en yacimientos carbonáticos se asocian a la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984).

La biodegradación produce la oxidación del petróleo, reduciendo la relación gas/petróleo (*GOR*) e incrementando la densidad, la acidez, la viscosidad, la concentración de azufre y de otros metales. A través de la biodegradación, los crudos pierden una importante fracción de su masa original (Mendoza, 2009).

La biodegradación por organismos aeróbicos o anaeróbicos genera la remoción total o parcial de *n*-alcanos, de los alcanos ramificados de estructuras sencillas, cicloalcanos de bajo número de anillos y algunos aromáticos sencillos. Esto ocasiona el levantamiento de la línea base (*UCM*) y la disminución de la intensidad relativa de las señales correspondientes a estos compuestos en un análisis de cromatografía de gases (Peters *et al.*, 2005).

Las condiciones óptimas para la degradación microbiana de los hidrocarburos, se dan en los yacimientos de petróleo a temperaturas inferiores a 80°C (176°F); por lo tanto, el proceso se limita a yacimientos someros a una profundidad de aproximadamente 4 km (Mendoza, 2009).

3.6.8.-Escalas de biodegradación

El uso de algunos biomarcadores en estudios de biodegradación se basa en la susceptibilidad y la resistencia de estos compuestos al proceso de biodegradación. Un biomarcador puede definirse como un compuesto orgánico complejo, cuyo esqueleto básico sugiere un origen relacionado a un producto natural, constituidos por carbono, hidrógeno y otros elementos (Peters *et al.*, 2005). Los biomarcadores pueden encontrarse en sedimentos, rocas y crudo, y experimentan pocos o ningún cambio en su estructura cuando son comparados con su precursor biológico presente en los organismos vivos (Peters *et al.*, 2005). Estos pueden utilizarse en correlaciones debido a que su estructura compleja revela información acerca de su origen (Peters *et al.*, 2005).

Las principales características que distinguen a un biomarcador de un compuesto orgánico son (Peters *et al.*, 2005):

- a. Tienen estructuras compuestas con subunidades repetitivas, lo que indica que sus precursores fueron componentes de los organismos vivos.

- b. Es común en ciertos organismos. Esos organismos pueden ser abundantes y comunes.
- c. Es químicamente estable durante la sedimentación y el soterramiento temprano lo que permite identificar características estructurales.

Peters y Moldowan (1993), propusieron una escala que permite asignarle un nivel de biodegradación a los crudos basándose en la resistencia de ciertos compuestos ante los procesos de alteración de los mismos. Esta escala se ha utilizado principalmente para toda clase de crudos. Estos niveles de biodegradación van desde 1 (poco alterado) hasta 10 (muy alterado).

La tabla 2 muestra un resumen de la escala y el nivel de biodegradación de los compuestos utilizados por Peters y Moldowan (1983); Wenger *et al.* (2002).

Tabla 2. Tipo de compuestos y orden de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993; Wenger *et al.*, 2002).

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

Wenger et al. (2002), proponen una escala de biodegradación en crudos basado en ciertos compuestos usando términos de parámetros cualitativos. Esta escala se basa en la diferencia de los grados de biodegradación que ocurren con la remoción de *n*-alcanos y está expresada como una clasificación y no como valores numéricos. Los niveles de biodegradación son: “suave”, “moderado”, “fuerte” “muy fuerte” y “severa”. Los crudos con ausencia de *n*-alcanos son “moderadamente biodegradado”, mientras que los crudos con presencia de los biomarcadores saturados y aromáticos, pero estos se encuentran alterados son “severamente biodegradado”.

Larter et al. (2012), proponen una escala de biodegradación, ante la necesidad de una mayor resolución en los estudios de crudos pesados y extrapesados con niveles de biodegradación entre 4 y 8 en la escala de Peters y Moldowan (1993). Esta escala se conoce con el nombre de MANCO (*Molecular Analysis and Numerical Classification of Oil*). La escala de MANCO se fundamenta en la reactividad de 8 diferentes clases de compuestos (tabla 3) y sus diversos niveles de alteración, que al tratarse mediante un algoritmo matemático se obtiene como resultado un número específico que va desde 0 hasta 999. Dicho algoritmo, esta basado en los números de MANCO 1 y 2 (MN1 y MN2), ecuaciones 1 y 2.

Donde:

$$MN1 = \sum(\text{valor de clase } i \times 5^i) \quad (1)$$

$$MN2 = \frac{[(\text{número de clase de compuestos}) + \log_5(MN1) \times (\text{máximo de la clase}-1)]}{(\text{número de clase de compuestos})} \quad (2)$$

El valor de clase está comprendido entre 0 y 4, y corresponde a un número asignado visualmente para cada compuesto, los cuales se describen a continuación.

0 – Prístino, 1 – Ligero, 2 – Moderado, 3 – Severo, 4 – Degradado totalmente.

El número (i) corresponde a la clase de compuesto.

Tabla 3. Categorías y compuestos utilizados para la escala de Larter *et al.* (2012), que demuestra la resistencia a la biodegradación.

Número (i)	Tipo de compuesto	Ion
0	Alquil tolueno	105
1	C ₀₋₁ (Naftaleno y metilnaftaleno N+MN)	128 + 142
2	C ₂ (Dimetilnaftalenos)	156
3	C ₃ (Trimetilnaftalenos)	170
4	Metildibenzotiofeno (MeDBT)	198
5	C ₄ (Tetrametilnaftaleno)	184
6	C ₀₋₂ Fenantrenos	178 + 192 + 206
7	Esteranos	217

3.6.- Métodos de recuperación de petróleo

La demanda de petróleo está aumentando con el tiempo y se espera que se mantenga como la fuente de energía predominante a nivel mundial por los próximos 20 años (Thomas, 2008).

Para aumentar la producción se utilizan los métodos de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos o mejor conocidos como EOR (del inglés *Enhanced Oil Recovery*, Thomas, 2008).

Las operaciones de recuperación de petróleo han sido tradicionalmente subdivididas en tres etapas: primaria, secundaria y terciaria. Históricamente, estas etapas describen la producción de un yacimiento como una secuencia cronológica. La desventaja de considerar las tres etapas en forma cronológica, es que muchas operaciones de producción de los yacimientos no se llevan a cabo en el orden especificado (Thomas, 2008).

Debido a esta situación, el término “recuperación terciaria” ha caído en desuso en la literatura de ingeniería de petróleo y la designación de métodos de recuperación mejorada de crudo o EOR ha venido a ser la más aceptada. (Thomas, 2008).

El 85% de la producción mundial de crudo se obtiene actualmente por métodos de recuperación primaria y secundaria, con un recobro promedio del 35% del petróleo *in situ*. Como esta recuperación es todavía baja, se han desarrollado nuevos métodos y técnicas de recobro para incrementarla.

3.6.1.- Recuperación primaria. Es la recuperación regida por las fuerzas que intervienen en el flujo de fluidos, a través de un medio poroso las cuales son: fuerzas viscosas, gravitacionales y capilares. Este proceso es caracterizado por la variación de la presión en el yacimiento, tasas de producción, relación gas-petróleo, presencia de acuífero activo y expansión de una capa de gas. Los factores que afectan el comportamiento del yacimiento son: las características geológicas, las propiedades roca-fluido, la mecánica de fluidos y las instalaciones de producción (Flores *et al.*, 2012). La eficiencia de desplazamiento del crudo, depende principalmente de los mecanismos de producción básicos que se presentan en el yacimiento bajo la etapa de producción (Flores *et al.*, 2012) algunos de ellos son:

- a. Expansión del petróleo por el contenido de gas disuelto.
- b. Expansión de la capa de gas.
- c. Empuje por afluencia de acuífero.

3.6.2.- Recuperación secundaria. Consiste en suministrar energía adicional al yacimiento, con el fin de proveer un empuje mayor al mismo, mediante la inyección de fluidos en forma inmiscibles (Flores *et al.*, 2012).

Después de la producción primaria y posiblemente de la inyección de agua, cierta cantidad de petróleo denominada petróleo remanente, queda en la roca yacimiento y permanece irre recuperable. Teóricamente en una roca humectada por agua, todo el petróleo puede ser desplazado por la fase mojante (agua) si el

gradiente de presión es suficientemente alto. En la práctica, el petróleo desplazado dependerá de la cantidad de agua que se haya inyectado, de la velocidad y también de la razón de movilidad (Flores *et al.*, 2012). La figura 2 muestra un ejemplo de una recuperación secundaria.

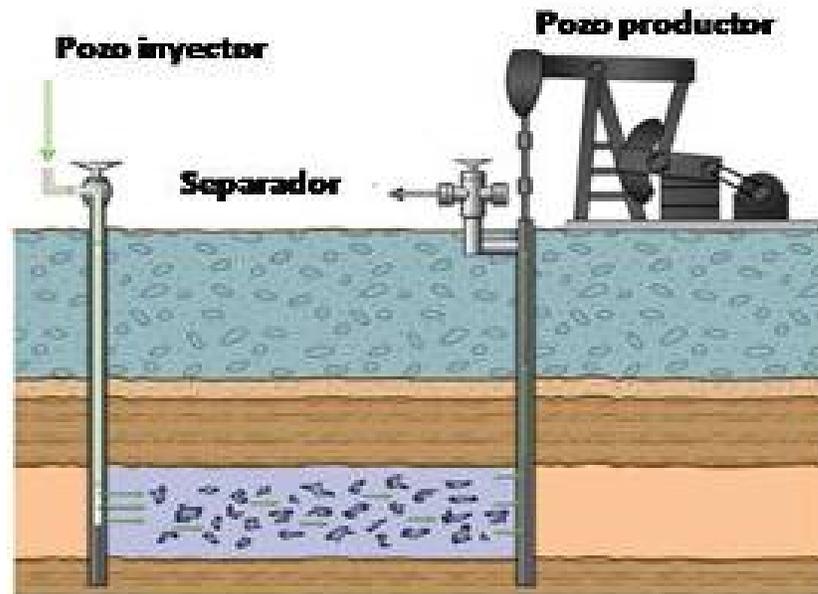


Figura 2. Recuperación secundaria, inyección de agua (Emersonprocess, 2015).

3.6.3.- Recuperación terciaria o mejorada. La recuperación mejorada de petróleo se define como el conjunto de métodos que emplean fuentes externas de energía y materiales para recuperar el petróleo que no puede ser producido por medios convencionales (recuperación primaria y secundaria). La tendencia actual es aplicar las técnicas terciarias antes de que se termine el drenaje con agua y aún desde el principio del drenaje con agua (De Ferrer, 2001).

Existen diferentes métodos de recuperación, que permiten mejorar los recobros por inyección de agua. Algunos de estos métodos, aplican calor mientras que otros no, clasificándose como térmicos y no térmicos. Los métodos térmicos, son utilizados con preferencia para los crudos pesados, mientras que los métodos no térmicos para crudos livianos, aunque algunos pueden ser aplicables a crudos pesados (Rangel, 2012).

3.6.3.1.- Métodos térmicos. Los procesos térmicos para la recuperación de crudos pesados son conocidos y utilizados desde los años 50. En la primera década del siglo XXI, se producen aproximadamente 2 millones de barriles por día mediante métodos térmicos, principalmente por inyección de vapor en yacimientos de crudos pesados (Pratz, 1987). Los principales métodos térmicos son: Inyección cíclica de vapor, inyección continua de vapor y combustión *in situ*.

3.6.3.2.- Métodos no térmicos. Estos abarcan los métodos químicos y los métodos miscibles (De Ferrer, 2001).

a.- Métodos químicos. Estos incluyen los métodos de inyección de agua viscosa (polímeros), métodos de reducción de la tensión superficial del agua (surfactantes), métodos alcalinos (cáusticos), las invasiones micelar/polímero y combinaciones (De Ferrer, 2001).

b.- Métodos miscibles. Estos métodos incluyen los de empujes a alta presión, usando un gas de hidrocarburo, nitrógeno o dióxido de carbono, así como el desplazamiento con hidrocarburos líquidos. Se utilizan comúnmente en crudos livianos y pueden ser aplicables a yacimientos de crudos pesados, pero han tenido poco éxito en aplicaciones de campo (De Ferrer, 2001). Los principales métodos son: los miscibles con solventes, los miscibles con CO₂ y los miscibles con micro emulsiones. Solo se describirá el miscible con solvente, por ser el aplicado en la investigación.

b.1.- Métodos miscibles con solventes. Se les llama solventes a la mayoría de los fluidos que son miscibles con el petróleo (De Ferrer, 2001). Este proceso es uno de los primeros métodos que se empleó para extraer petróleo desde el medio poroso. El método consiste en inyectar gas licuado de petróleo (GLP) en pequeños tapones y desplazarlo por medio de otro tapón de gas seco (De Ferrer, 2001). Este proceso resultó cada vez menos atractivo a medida que el valor comercial del solvente aumentaba (De Ferrer, 2001). A finales de 1970, resurgió el

interés de utilizar nuevamente solventes debido al aumento de los precios del petróleo y a una mayor confianza en los procedimientos para estimar su recobro (De Ferrer, 2001). Durante este periodo, el líder de los solventes fue el dióxido de carbono, aún cuando también fueron utilizados muchos otros fluidos (De Ferrer, 2001). El método mostrado en la figura 3, presenta la inyección de un solvente, el cual se mezcla con el petróleo formando un banco miscible y que posteriormente será desplazado por otro mecanismo de empuje, en este caso la inyección de agua (De Ferrer, 2001).

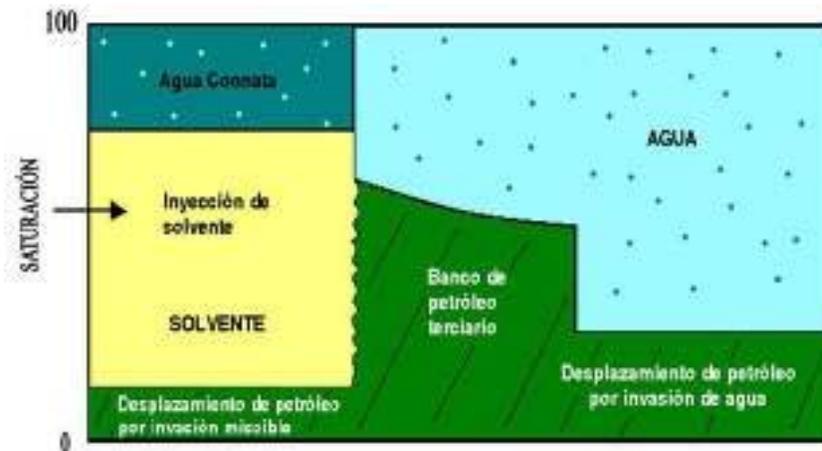


Figura 3. Inyección de solvente (Ferrer, 2001).

Éste método utiliza varios procesos de recuperación mejorada, cuyas principales funciones en el recobro de petróleo son la extracción, vaporización, disolución, solubilización, condensación o algunos otros cambios en el comportamiento de fases que involucran el crudo (De Ferrer, 2001). Estos métodos tienen también otros mecanismos de recobro muy importantes como la reducción de la viscosidad, el hinchamiento del petróleo y el empuje por gas en solución, pero el mecanismo primario es la extracción (De Ferrer, 2001). Esta última puede lograrse con muchos fluidos como: alcoholes orgánicos, cetonas, hidrocarburos refinados, gas condensado del petróleo, gas natural y gas natural licuado (GNL), dióxido de carbono, aire, nitrógeno, gases de combustión y otros (De Ferrer 2001).

d.- Selección del Solvente. La determinación de una mezcla de solventes óptima es importante para el diseño de un proceso de recuperación mejorada efectivo (Polikar, 2005). El solvente debe satisfacer las siguientes condiciones críticas de un yacimiento:

- I. Contener suficiente fase gaseosa para llenar la cámara de vapor, así como suficiente fase líquida para disolverse en el petróleo viscoso y diluirlo, resultando en una presión de saturación de solvente cercana a la presión de yacimiento predominante (Polikar, 2005).
- II. Debe tener una baja viscosidad preferiblemente por debajo de 100 centipoise, que es el límite máximo de viscosidad para producir el petróleo pesado a superficie (Polikar, 2005).

e.- Disolución y difusión en los procesos de inyección de solvente.

Los principales efectos en este proceso es la reducción significativa de la viscosidad, debido a la suficiente disolución del solvente en el crudo pesado y la posible precipitación de asfaltenos (Polikar, 2005). En los procesos de recuperación a base de solvente, la disolución del solvente dentro del crudo pesado juega un rol dominante en la determinación de la tasa de recuperación de petróleo (Polikar, 2005). La difusión molecular y la solubilidad del solvente en el crudo pesado, son los dos parámetros más importantes para cuantificar la tasa de difusión del solvente y la respectiva cantidad de disolución, ambas fuertemente dependientes de las propiedades fisicoquímicas del petróleo y del solvente, así como de la presión y la temperatura de operación (Polikar, 2005). Se debe considerar que la inyección de un solvente miscible en el yacimiento implica un proceso de transferencia de masa que es gobernado por un coeficiente de difusión, importante para la caracterización del proceso de recuperación completo (Polikar, 2005).

3.7.- Antecedentes.

A continuación se describen algunos antecedentes relacionados al tema.

3.7.1.- Delfín, et al. (2009).

En Venezuela, realizaron pruebas que consistieron en la separación física de las fracciones pesadas de crudos pesados y extrapesados, mediante la acción de un solvente. La fase experimental del proyecto permitió definir los factores de eficiencia, rendimiento, recuperación, tasas óptimas de inyección y comportamiento de las presiones estáticas del yacimiento. Con pruebas realizadas, se recuperaron en superficie las fracciones livianas de un hidrocarburo contenido en el medio poroso luego de un proceso de desasfaltación (extracción líquido – líquido) con un solvente parafínico de baja masa molecular. Además, lograron un mejoramiento considerable en las propiedades del crudo, tales como: viscosidad y gravedad específica en el propio yacimiento. El solvente utilizado tenía la siguiente composición: Dióxido de carbono, metano, etano, propano, *i*-butano, *n*-butano, *i*-pentano, pentano y hexano.

3.7.2.- Pathak, et al. (2010).

Evaluaron en laboratorio la influencia de inyectar vapores de solvente de hidrocarburos en la recuperación de petróleo pesado y cuantificar la cantidad de asfaltenos precipitados para cada experimento. Los solventes utilizados en las pruebas fueron propano y *n*-butano, a una temperatura constante superior a la temperatura de ebullición del solvente. Para ello, utilizaron un horno conectivo, con la finalidad de mantener el sistema completo a una temperatura constante, además la muestra se expuso a los vapores del solvente por un tiempo prolongado para que ocurriera la difusión, luego los productos se almacenaron en un recolector de muestras al final de la prueba. Observaron que el contenido de asfaltenos, así como la viscosidad, eran mayores cuando se usó propano en comparación al *n*-butano. También determinaron una disminución en la recuperación de petróleo con el incremento de la presión y la temperatura.

3.7.3.- Li, et al. (2011).

Emplearon el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol para mejorar la recuperación de crudos pesados obtenido de los pozos de Alberta (Canadá) empleando distintos solventes. Para estas pruebas establecieron dos escenarios:

- a) Crudo empleando como disolvente tolueno y líquido iónico.
- b) Crudo con una mezcla de acetona-heptano y líquido iónico.

Las condiciones para estos escenarios a escala de laboratorio fueron las siguientes: 25°C, 450 rpm y un tiempo de mezclado de 30 minutos. A través de estos ensayos llegaron a obtener un 95% en la recuperación de crudo pesado y un alto rendimiento en la reutilización del líquido iónico, teniendo recobros mayores al 92% y utilizándolo al menos 10 veces el líquido iónico. También, comprobaron que la acetona juega un papel importante en la recuperación del líquido iónico, ya que produce una disminución en la viscosidad del líquido iónico y mejora su solubilidad en el crudo con cierta proporción óptima, aunque un exceso de acetona disminuiría la recuperación y mezclaría el líquido iónico con el crudo.

3.7.4.- Teixeira, J. (2011).

Estudió la factibilidad técnica de la inyección de solvente para un crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ello, realizó cuatro pruebas de inyección de solvente para simular las condiciones de: a) un yacimiento normal, b) un yacimiento con saturación de petróleo residual luego de una inyección de agua, c) un acuífero altamente activo y d) un yacimiento despresurizado. Encontró que la viscosidad disminuyó hasta 14000 cP, mientras que la gravedad API aumentó de 8,5 hasta un valor promedio de 14° API.

3.7.5.- Suárez, D. (2012).

Evaluó las aguas de formación de los campos Cabrutica y Petrocedefío como fluidos de base de inyección de surfactantes en pozos de estimulación y recuperación mejorada de petróleo. Para el desarrollo del trabajo, empleó la siguiente metodología: caracterizó las aguas de formación de los campos antes

mencionados, estudió la alteración de la mojabilidad en superficies de sílice envejecida con crudo mediante determinaciones de ángulo de contacto, y realizó pruebas dentro del medio poroso, con la finalidad de validar la formulación surfactante no iónico en aguas de producción y estudiar en detalles las interacciones roca-fluidos en yacimientos de crudos pesados y extra pesados.

Asimismo concluyó que las aguas de producción utilizadas aumentaron la permeabilidad del sistema; así como también, incidieron en un incremento de 24,7% en el factor de recobro.

3.7.6.- Amaro, J. (2013).

Estudió el efecto de nanopartículas combinadas con el proceso de combustión *in situ*, sobre un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ello, empleó un catalizador ultra disperso (líquido nanoestructurado) para mejorar el proceso de combustión progresiva *in situ*, en un crudo extrapesado de 8,5 °API. El catalizador base fue formulado como una nanoemulsión inversa con el precursor catalítico en su punto de saturación y ésta fue mezclada con el crudo y posteriormente introducida en celdas para pruebas de combustión previamente empacadas con arena de yacimiento saturadas con agua de formación. Las pruebas consistieron en, 3 térmicas (proceso de combustión convencional) y 2 catalíticas (agregando la nanoemulsión). Con los ensayos catalíticos observó un mejoramiento en las propiedades físicas (viscosidad y gravedad API). Además, obtuvo un aumento de las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos, una disminución de las fracciones de resinas y asfaltenos, una alta generación de compuestos livianos y un incremento de hasta 93% del factor de recobro.

3.8.- Descripción del área de estudio

A continuación se describirá el área donde se realizó la investigación.

3.8.1.- Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO)

Está ubicada en el borde meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, al norte y paralela al río Orinoco. Se extiende sobre una longitud promedio de unos 700 km de este a oeste y unos 70 km de norte a sur para una superficie aproximada de 55.314 km² y un área de explotación actual de 11.594 km². Esta superficie comprende parte de los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro. Es considerada la acumulación certificada más grande de petróleo pesado y extra pesado que existe en el mundo. Por razones administrativas, está dividida en cuatro áreas que son: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo (Audemard, *et al.*, 1985).

Actualmente, luego de los estudios de certificación de reservas llevadas a cabo durante el periodo 2007 al 2010, fueron reagrupadas en tres provincias que son, la Occidental (Boyacá – Junín), Central (Junín – Ayacucho) y Oriental (Ayacucho – Carabobo).

La investigación fue desarrollada en la provincia Central en un bloque de área de Junín, sub-cuenca de Guárico en la cuenca Oriental de Venezuela. Esta limitada al norte por la carretera nacional Santa María de Ipire – Valle la Pascua, al sur por el río Orinoco, al este por el área de Ayacucho y al oeste por el área Boyacá. Tiene una extensión aproximada de 500 km², dividida en 10 bloques de aproximadamente 50 km². Las figuras 4a y 4b muestran el área de estudio y la ubicación de los pozos respectivamente.

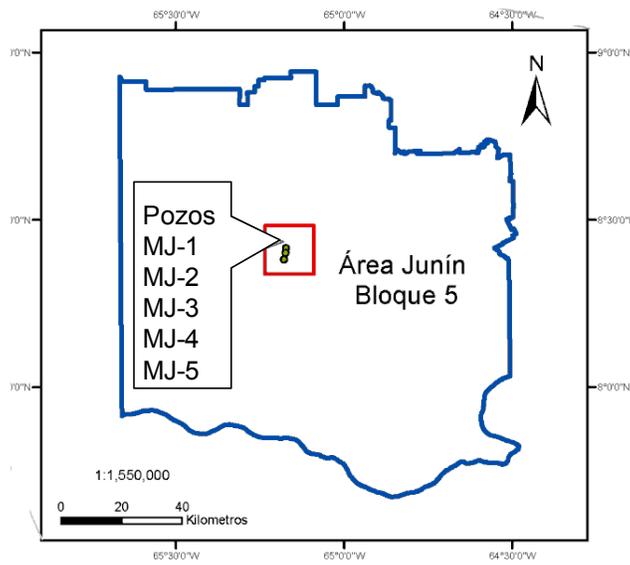


Figura 4a. Área de estudio

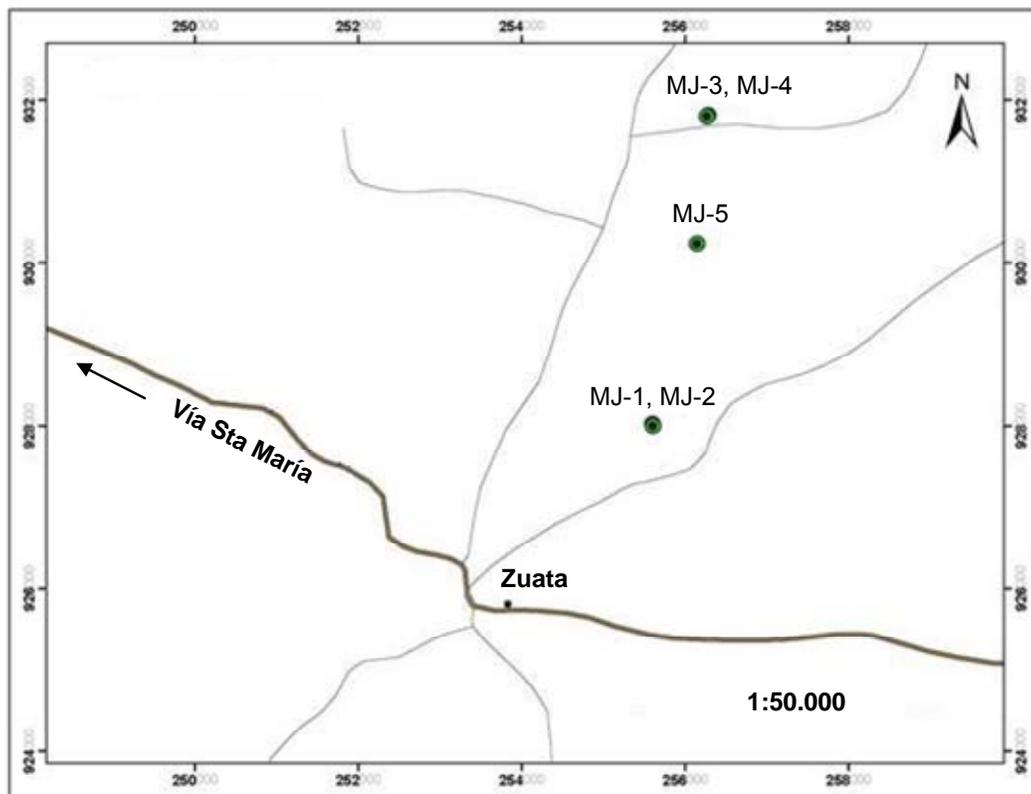


Figura 4b. Ubicación de los pozos

3.8.2.- Características generales. La FPO está compuesta por arenas no consolidadas de edad miocena. Los cuerpos de arenas de las formaciones Oficina y Merecure constituyen los principales yacimientos de hidrocarburos en la mayor parte de los campos tradicionales explotados en el área (Audemard *et al.*, 1985).

Estos yacimientos por lo general se encuentran en arenas meandriformes de canales entrelazados formadas en un ambiente deltaico o fluvial dominado por corrientes entrelazadas (Audemard *et al.*, 1985). En los canales de arenas entrelazados a veces las continuidades horizontales y verticales son limitadas (Audemard *et al.*, 1985).

3.8.3.- Descripción geológica. Las rocas que constituyen la FPO reposan sobre un basamento de origen ígneo-metamórfico de edad precámbrica, las cuales presentan edades que abarcan desde el precámbrico al reciente y están afectadas por varios períodos tectónicos que originaron eventos regionales y favorecieron grandes acumulaciones de petróleo en trampas estratigráficas (Audemard, *et al.*, 1985). Estratigráficamente puede definirse como una secuencia de rocas sedimentarias que aumentan su grosor y buzamiento hacia el norte. La sección sedimentaria abarca desde el Paleozoico hasta el Reciente y está representada por las formaciones Hato Viejo del Cámbrico Temprano, Carrizal del Cámbrico Tardío, el Grupo Temblador del Cretácico y las formaciones Merecure, Oficina, Freites y las Piedras del Terciario (Audemard *et al.*, 1985).

3.8.4.- Características estructurales. Las acumulaciones de hidrocarburos presentes en la FPO están controladas esencialmente por trampas estratigráficas y por ello no se encuentran contactos agua/petróleo regionales ni tampoco contactos gas/petróleo. La estructura regional está representada por un suave monoclinial de mantos apenas inclinados hacia el norte, cortado por fallas menores, en su mayoría de rumbo este-oeste (Audemard *et al.*, 1985).

El principal mecanismo de entrapamiento al sur es estratigráfico, debido al adelgazamiento de las arenas de las formaciones Merecure y Oficina del este al

oeste. Hacia el norte el entrapamiento es una combinación estructural - estratigráfica conformado por dos grupos de fallas (Audemard *et al.*, 1985).

La columna sedimentaria del Terciario en la FPO está constituida por tres ciclos sedimentarios de transgresión-regresión, junto con la Formación Las Piedras (Plioceno) (Audemard *et al.* 1985).

El ciclo 1, del Oligoceno incluye tres unidades litoestratigráficas correspondientes a las formaciones La Pascua, Roblecito (punto máximo de transgresión) y Chaguaramas (Audemard *et al.* 1985).

El ciclo 2, tiene su máximo de transgresión en la parte inferior del Mioceno medio y lo constituye la Formación Oficina (inferior), compuesta por areniscas que conforman la zona basal de la Unidad I (de importancia por contener la mayor porción de las acumulaciones de hidrocarburos), seguido hacia arriba por un intervalo predominantemente lutítico (Unidad II). Estas lutitas representan la máxima transgresión de este ciclo (Audemard *et al.* 1985).

En el ciclo 3, su pico máximo de transgresión se halla en la parte superior del Mioceno medio, conformado por las formaciones Oficina (parte superior) y Freites. En la secuencia hacia la parte superior están las lutitas que gradan a areniscas regresivas, que están cubiertas por areniscas limpias. Estos dos paquetes arenosos conforman la unidad III (Audemard *et al.* 1985).

4.- MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo es descrita la metodología empleada en campo para la recolección de las muestras de crudo y solvente, tratados y analizados en los laboratorios de PDVSA Intevep, SA.

4.1.- Toma de muestras

Para cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo fue realizada una salida de campo al Área Junín ubicada en la FPO, para recolectar la cantidad de muestra (crudo y solvente) necesaria para realizarle los análisis requeridos.

4.2.- Fase de campo

En esta etapa fueron realizadas las actividades planificadas durante la etapa de pre-campo de la siguiente manera:

1. Traslado: La salida al campo fue realizada vía terrestre en una camioneta cerrada durante la semana del 20 al 25-11-2014.
2. Toma de muestra: Fueron tomadas 2 muestras de crudo en cada pozo, ubicados en el bloque 5, área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, en envases plásticos de 1 L (una para análisis y otra como testigo) y 2 muestras de solvente a inyectar en envases plásticos de un galón, todas las muestras (crudos y solventes) fueron tomadas en cabezal de pozo. Fueron tomadas 12 muestras en total: 10 de crudo y 2 de solvente, (solvente S-1, una de nafta y solvente S-2, un crudo comercial).

4.3.- Post campo

Una vez finalizada la campaña de toma de muestras, fueron ingresadas en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica de PDVSA Intevep, S.A., para su análisis

1. Preparación. Las muestras fueron trasvasadas en viales de 20 mL.
2. Recepción. Todas las muestras fueron identificadas y registradas con un código interno del laboratorio.

5.- MARCO EXPERIMENTAL

A continuación son descritos los procedimientos, metodologías y análisis que fueron utilizados para cumplir con los objetivos de la investigación.

La población total de muestras analizadas fueron siete; cinco de crudos provenientes del bloque 5, área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, las cuales fueron identificadas como MJ-1, MJ-2, MJ-3, MJ-4, MJ-5 y dos muestras de solvente identificadas como S-1 (nafta) y S-2 (crudo comercial), respectivamente.

Todas las muestras fueron analizadas siguiendo el esquema experimental descrito en la figura 5 y en el siguiente orden:

- Caracterización física y química de los crudos.
- Caracterización física y química de los solventes.
- Caracterización física y química de las mezclas.
- Caracterización física y química de una muestra problema con criterio de producción.

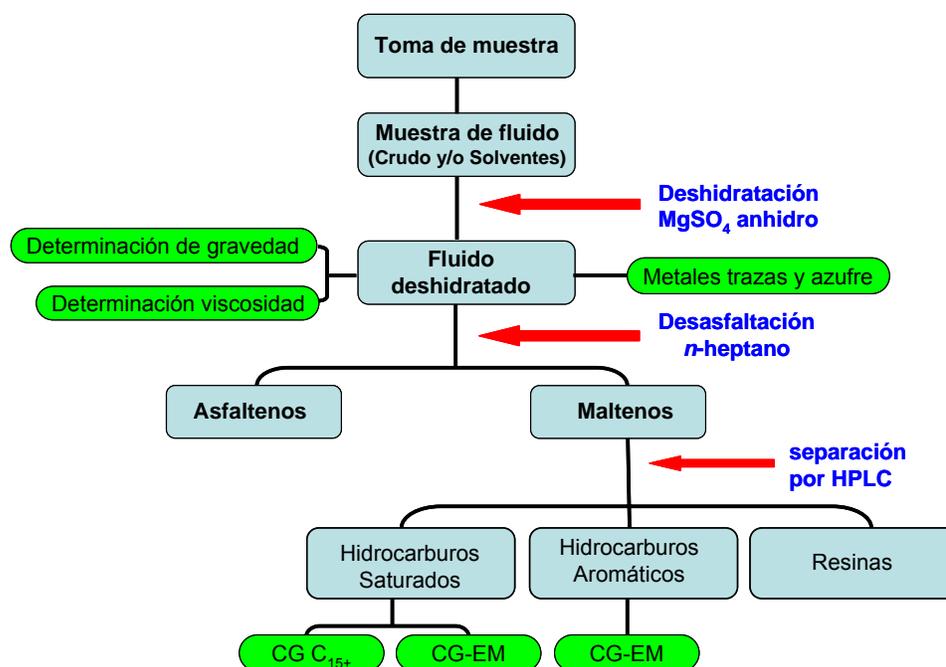


Figura 5. Esquema experimental.

5.1.- Evaluación de los crudos y los solventes.

En esta sección son descritas las metodologías y técnicas analíticas empleadas en la determinación de las propiedades físicas y químicas de los crudos y solventes analizados.

5.1.1.-Deshidratación.

Todas las muestras de crudo fueron deshidratadas. Para ello, fue pesado 1g de muestra en un beaker de 100 mL y se agregó diclorometano para disolver el crudo, luego fue añadido sulfato de magnesio anhidro, finalmente fue filtrado por gravedad usando un papel de filtro N° 40, marca Whatman™, colectando el filtrado en un balón de 250 mL. Posteriormente el filtrado fue rotaevaporado en un equipo Marca Heidoph a una temperatura de 40 °C y 600 mbar de vacío para separar el solvente, y por último fue colocado en un vial de 20 mL y fue dejado en la campana por 24h para eliminar restos de solventes.

5.1.2.-Determinación de la concentración de metales traza (vanadio y níquel).

Este análisis fue realizado en un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES, de sus siglas en ingles) marca Varian, modelo Vista Pro, según la Fondonorma 2044:2007 (anexo 1).

5.1.3.-Determinación de la concentración de azufre.

Este análisis fue realizado en un equipo LECO, modelo CHNS-932, según la norma ASTM D-1552-08.

5.1.4.- Determinación de la gravedad API.

Este análisis fue realizado en un equipo densímetro, marca *Antón Paar*, modelo DMA 4500, según la norma ASTM D 4052-15 (anexo 1).

5.1.5.- Determinación de la viscosidad cinemática.

Para determinar la viscosidad de los crudos y sus mezclas con solventes, fue utilizado un reómetro, marca *Antón Paar*, modelo *Physica MCR301*. Este viscosímetro rotacional consta básicamente de dos partes, un rotor y un cilindro que se encuentran separadas por el fluido a estudiar.

El fundamento del reómetro se basa en hacer girar el rotor dentro del cilindro con el fluido a medir. El movimiento del rotor provoca la aparición de un gradiente de velocidad a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad angular (Barnes *et al.* 1991).

En la mayoría de los casos, los equipos están diseñados de manera que la distancia entre los dos cilindros sea lo suficientemente pequeña como para que la velocidad y el esfuerzo de deformación sea aproximadamente constante a lo largo del espacio anular (Barnes *et al.* 1991). Este análisis fue realizado de acuerdo a la norma PDVSA-Intevep, S.A. (anexo 1)

5.1.6.- Separación SARA.

La separación y cuantificación de las fracciones SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) fue realizada en dos etapas las cuales son descritas a continuación:

a.- Desasfaltación.

El análisis fue realizado de acuerdo a la norma Covenin N° 886-82, (anexo 1) usando *n*-heptano.

b.- Separación de los maltenos por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en ingles).

El análisis fue realizado siguiendo la norma PDVSA AE-0266,99 (anexo A1). Para ello fue utilizado un equipo HPLC, marca Agilent Technologies, modelo 1200, con dos detectores, uno para el índice de refracción y otro para la luz ultravioleta, con una columna externa de vidrio, Marca *Omnifit* de longitud 100 cm, diámetro interno 1,0 cm y otra de 20 cm de largo como pre-columna, ambas rellenas con silica gel 60 (0,063 a 0,200 mm), con fue *n*-hexano como fase móvil.

5.1.7.- Cromatografía de gases de la fracción de hidrocarburos saturados C₁₅₊.

Este análisis fue realizado según la norma ASTM D-5442-93 en un cromatógrafo marca *Hewlett Packard*, modelo 6890, con una columna marca J & W HP-1 (longitud 12 m, diámetro interno 0,200 mm, diámetro de la película de relleno 0,330 µm) y un detector de ionización a la llama (FID por sus siglas en inglés).

5.1.8.- Determinación de los biomarcadores saturados (iones *m/z* 177, 191, 217 y 218) por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos saturados.

Este análisis fue realizado en un cromatógrafo marca *Hewlett Packard*, modelo 6890, con una columna marca J & W DB-1 (longitud 30 m, diámetro interno 0,320 mm, diámetro de la película de relleno 1,00 µm) acoplado a un espectrómetro de masa marca *Agilent Technologies*, modelo 5975B.

5.1.9.- Determinación de los biomarcadores aromáticos (iones *m/z* 253 y 231) y los marcadores aromáticos (iones *m/z* 128, 142, 156, 170, 178, 184, 192, 198 y 206) por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos.

Este análisis fue realizado en un cromatógrafo marca *Agilent Technologies*, modelo 7890A, con una columna marca J & W DB-5 (longitud 60 m, diámetro interno 0,250 mm, diámetro de la película de relleno 0,250 µm) acoplado a un espectrómetro de masas marca *Agilent Technologies*, modelo 5975B con un detector cuadrupolo.

5.2.- Preparación de las mezclas.

Para preparar una mezcla binaria (crudo-solvente) óptima, esta debe cumplir con las siguientes consideraciones:

- a. Tener una gravedad de 16 °API (densidad mínima que deben tener los crudos de la FPO para ser comercializados) y ser móvil a condiciones estándar de presión y temperatura (Mújica, 1995).
- b. Tener un índice de inestabilidad coloidal menor a 0,7 para garantizar que la mezcla pueda fluir sin que precipiten los asfaltenos (Yen *et al.*, 2001).

Este índice de inestabilidad coloidal (IIC) fue propuesto por Yen *et al.*, (2001), y se define como la relación de las composiciones másicas de las fracciones que inducen la precipitación respecto a las fracciones que estabilizan los asfaltenos, la cual es calculada en función de la composición SARA del crudo utilizando la siguiente ecuación (3).

$$\text{IIC} = \frac{\text{Hc. Saturados (\%)} + \text{Asfaltenos (\%)}}{\text{Hc. Aromáticos (\%)} + \text{Resinas (\%)}} \quad (3)$$

Cuando el índice de inestabilidad coloidal IIC es menor que 0.9 los asfaltenos se encuentran estables en el petróleo, si la relación es mayor a 0.9, los asfaltenos se encuentran inestables (Yen *et al.*, 2001).

Para preparar 400 g de mezcla con una gravedad de 16 °API, se procedió de la siguiente manera. Primero fueron determinadas las densidades del crudo y el solvente por último y de acuerdo a ello fue calculada la cantidad de solvente según la siguiente ecuación (4). (Mújica, 1995)

$$Q_s = \left[\frac{\rho_m - \rho_c}{\rho_s - \rho_c} \right] \times Q_m \quad (4)$$

La relación de densidades a 60 °C es proporcional a la gravedad API

Donde:

Q_s = Cantidad de solvente a pesar.

Q_m = Cantidad de mezcla a preparar.

ρ_m = Densidad de la mezcla a preparar.

ρ_c = Densidad del crudo.

ρ_s = Densidad del solvente.

Las mezclas con el solvente S-1 fueron identificadas con la letra A y las mezclas con el solvente S-2 con la letra B. La tabla 4, muestra las proporciones de solvente y crudo utilizadas en la preparación de las mezclas.

Tabla-4. Composición porcentual para realizar las mezclas.

Muestra	Crudo (% m/m)	Solvente (% m/m)
MJ-4	100	-
S-1	-	100
S-2	-	100
A-1	94	6
A-2	89	11
A-3	83	17
A-4	78	22
A-5	72	28
B-1	88	12
B-2	76	24
B-3	65	35
B-4	53	47
B-5	41	59

La preparación de las mezclas fue realizada de la siguiente manera. Fue pesado el envase de vidrio vacío de 500 mL, luego la cantidad de crudo y finalmente la proporción de solvente. Para ello, fue utilizada una balanza marca Precisa, modelo XB4200C de 4,2 kg de capacidad. La mezcla fue homogeneizada por 1 h a una velocidad de agitación de 500 rpm, utilizando un agitador mecánico marca *Primix*. Luego fue dejada en reposo por 24h para realizarle los análisis de control (gravedad y viscosidad).

5.3.- Preparación de una muestra problema con criterio de producción.

Con la finalidad de evaluar una técnica geoquímica como una herramienta más precisa para determinar la cantidad porcentual de los componentes en una mezcla de crudo, fue preparada la cantidad de 5 g de una mezcla problema identificada como A-6 (crudo, 80% + solvente S-1, 20%), a esta mezcla le fueron realizados los mismos análisis que todas las muestras anteriores.

6.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, son presentados y discutidos los resultados obtenidos de las muestras de crudo, solventes y mezclas analizadas.

6.1.- Evaluación de los crudos

La tabla 5, muestra los resultados de la gravedad API, viscosidad cinemática (crudo muerto) y la concentración de azufre, vanadio y níquel de las muestras de crudo analizadas. Las muestras poseen una gravedad API promedio de 7,66 °API, por lo que pueden ser clasificados como crudos extra pesados (<10° API; Brady *et al.*, 2006).

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de los crudos.

Muestra	Yacimiento	Gravedad API	Viscosidad (cP) @ 45°C	Azufre (% m/m)	Vanadio (mg/L)	Níquel (mg/L)
MJ-1	Fm. Oficina	7,95	15.695	4,05	534	103
MJ-2	Fm. Oficina	7,19	33.156	4,39	628	121
MJ-3	Fm. Oficina	7,72	20.362	4,27	602	115
MJ-4	Fm. Oficina	7,48	36.674	3,43	448	75
MJ-5	Fm. Oficina	7,97	15.526	4,20	604	113

Los resultados de viscosidad cinemática (crudo muerto) determinados a 45°C oscilan entre 15.695 – 36.674 cP, los cuales son valores típicos de crudos extrapesados.

En cuanto a la composición elemental, la concentración de azufre oscila en un rango de 3,43 - 4,39% m/m para todas las muestras, valores típicos de crudos agrios (>0,5% m/m). La concentración de vanadio es superior a la de Ni en todas las muestras analizadas encontrándose entre 448 – 628 mg/L, mientras que la concentración de Ni oscila entre 75 – 121 mg/L. Estos valores son característicos de crudos biodegradados.

La figura 6, muestra una tendencia lineal entre la concentración vanadio respecto la concentración de níquel que cumple con la ecuación $y = 3,9794x + 143,77$ y un factor de linealidad $R^2 = 0,9749$, lo que permite establecer una sola familia de crudos.

En este sentido, los resultados sugieren que cualquiera de las muestras de crudo se podría seleccionar para realizar las mezclas con ambos solvente (S-1 y S-2) respectivamente. Esta fue la principal razón que permitió seleccionar la muestra MJ-4 como el crudo para realizar las mezclas, además fue la muestra que contenía la mayor cantidad de crudo.

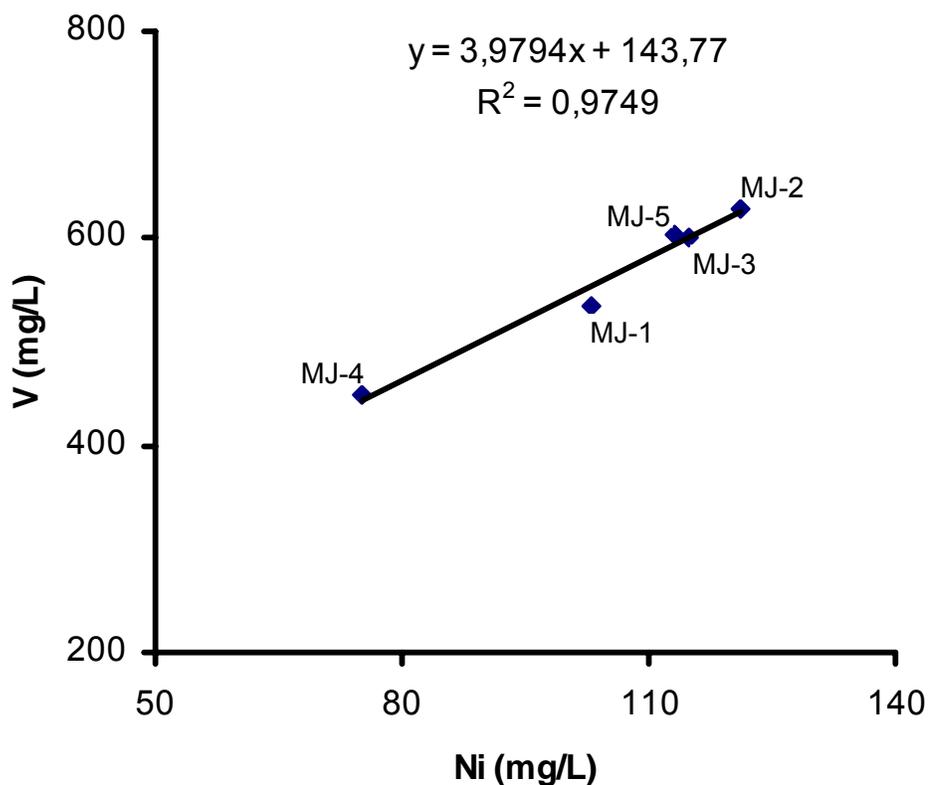


Figura 6. Concentración de vanadio vs. concentración de níquel.

Basado en el gráfico de Peters *et al.* (2005), donde se compara el porcentaje de azufre (m/m) en color negro, la concentración de Ni (ppm) en color rojo y la concentración de Vanadio (ppm) de color azul respecto a la gravedad API, es posible demostrar que los crudos de los pozos MJ-1, MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5 están biodegradados, ya que los mismos se ubican en el cuadrante que corresponde a crudos biodegradados como lo muestra la figura 7.

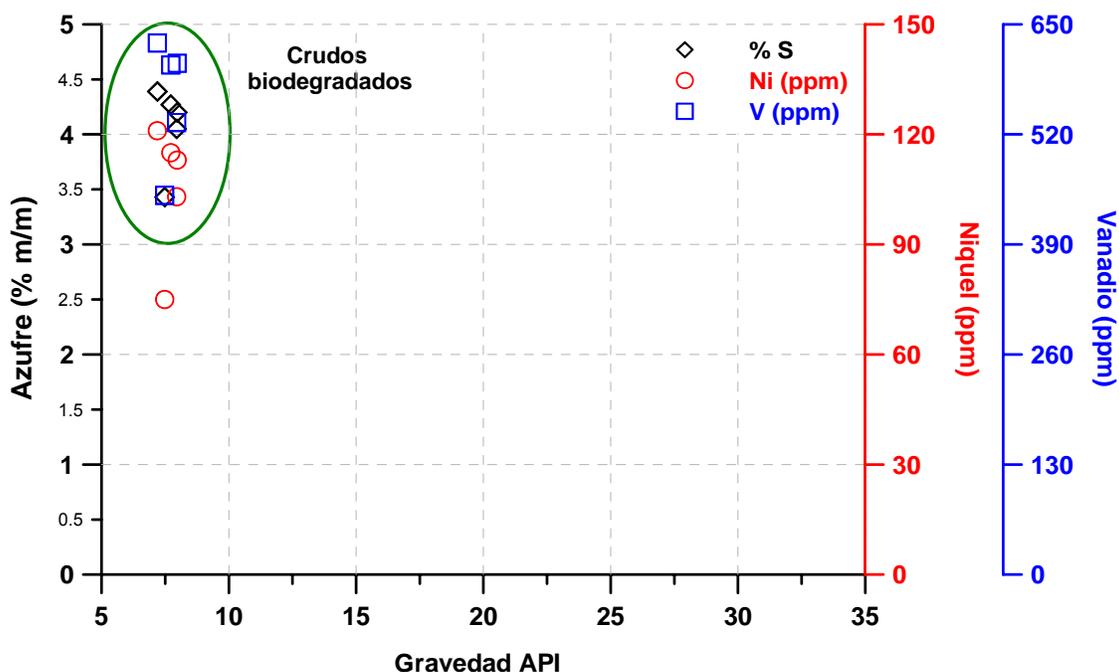


Figura 7. Concentración de azufre, vanadio y níquel en función de la gravedad API (Peters *et al.*, 2005).

Los resultados obtenidos sugieren que los crudo analizados pueden ser clasificados como crudo extra pesado y agrio según Orr (1990), es decir, de baja calidad, al parecer producto de un proceso de alteración como biodegradación.

6.1.1.- Composición SARA

La Tabla 6 muestra las proporciones de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos correspondientes a las cinco muestras de crudos analizadas del área de Junín (FPO).

Tabla 6. Composición SARA de los crudos originales.

Muestra	Hc. Saturados (% m/m)	Hc. Aromáticos (% m/m)	Resinas (% m/m)	Asfaltenos (% m/m)	Compuestos NSO (% m/m)	Asfaltenos / Resinas
MJ-1	11,15	24,96	51,18	12,08	63,26	0,24
MJ-2	12,54	34,31	40,71	12,44	53,15	0,31
MJ-3	13,42	34,64	38,95	12,99	51,94	0,33
MJ-4	10,62	29,07	50,21	10,05	60,26	0,20
MJ-5	13,82	35,59	38,70	11,90	50,60	0,30

Compuestos NSO = Resinas + Asfaltenos
Hc: Hidrocarburos.

En la tabla 6, es notable un alto contenido de compuestos NSO (> 50% m/m), en relación con los hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos. Además, el contenido de los hidrocarburos saturados y aromáticos fue < 50%, lo que corresponden a crudos clasificados como tipo aromáticos. El contenido de parafinas y naftenos permite definir la clase; sin embargo, no se contaba con esos resultados, aunque según el contenido de azufre ($S > 1\%$ m/m), en estas muestras se descarta que sean aromáticas nafténicas. Para tener una clasificación más precisa debe hacerse la separación de parafinas y naftenos (Tissot y Welte, 1984).

Estos resultados son concordantes con los reportados por López y Lo Mónaco (2010) para un grupo de crudos analizados del área Junín de la FPO, donde los autores obtuvieron los siguientes resultados: resinas + asfaltenos > 50%, hidrocarburos saturados < 10%, hidrocarburos aromáticos entre 20 a 48%, con una concentración de azufre entre 1,2% y 5%. Ellos concluyeron que esos valores corresponden a crudos del tipo aromáticos asfálticos. Cabe destacar que

ellos trabajaron con crudos de tres áreas de la FPO, (Junín, Ayacucho y Carabobo).

De acuerdo a lo antes expuesto, los crudos de la tabla 6 se clasifican como aromáticos asfálticos (Tissot y Welte, 1984).

La figura 8 muestra que los crudos analizados se encuentran ubicados en el cuadrante correspondiente a la zona de degradación, corroborando que los crudos están maduros y biodegradados. Además se observa que los crudos MJ-1 y MJ-4, están más alterados que los MJ-2, MJ-3 y MJ-5, notándose el siguiente orden (MJ-1>MJ-4>MJ-2≈MJ-3≈MJ-5).

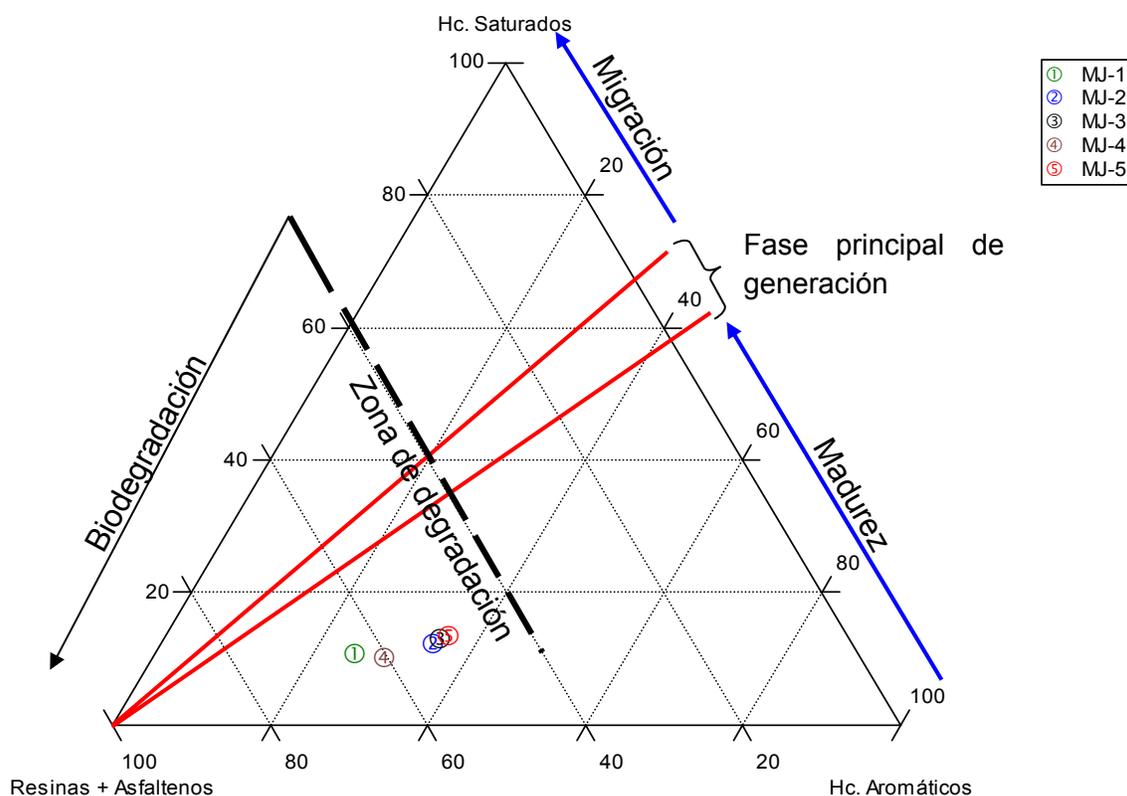


Figura 8. Diagrama ternario de la composición SARA de los crudos original (Wehner, 1973).

6.1.3.-Nivel de biodegradación de los crudos

El nivel de biodegradación en las muestras de crudo fue determinado, analizando los biomarcadores (saturados y aromáticos) y los marcadores aromáticos, y comparandolos con la escala de biodegradación de Peters y Moldowan, (1993); Wenger *et al.* (2002) y Larter *et al.* (2012).

Los biomarcadores empleados en la determinación del grado de alteración que posee un crudo, por lo general siguen un orden casi secuencial de biodegradación. Esto permite realizar los análisis en el siguiente orden.

6.1.3.1.-Escala de Peters y Moldowan (1993); y Wenger *et al.* (2002).

A continuación se muestran los espectros de los compuestos empleados para determinar el nivel de biodegradación de los crudos analizados, según la escala de biodegradación empleada por Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002).

a. Análisis mediante cromatografía de gases

En líneas generales, todas las muestras exhiben un comportamiento similar en los cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados C₁₅₊ (figura 9 y anexo B). En dichos cromatogramas se aprecia un levantamiento de la línea base o UCM (*Unresolved Complex Mixture*, por sus siglas en inglés) y la ausencia de *n*-alcanos y de isoprenoides (pristano y fitano).

Este tipo de registro es característico de crudos que han sido sometidos a procesos de biodegradación (Tissot y Welte, 1984), lo cual muestra concordancia con los resultados observados en la figura 6.

Según la escala de biodegradación de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* 2002, se infiere que estos compuestos están fuertemente biodegradados.

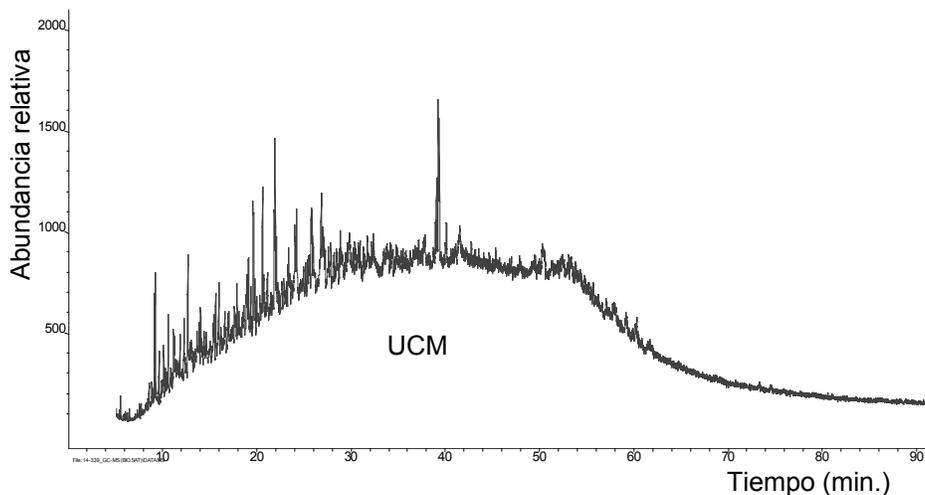


Figura 9. Cromatograma de gases representativo de la fracción de los hidrocarburos saturados (C_{15}^+), muestra MJ-1.

b. Biomarcadores saturados

La interpretación de los biomarcadores saturados estuvo basada en el análisis e identificación de diversos compuestos en los iones correspondientes, siendo estos el ión m/z 191 para los terpanos, el ión m/z 177 para los hopanos demetilados, el ión m/z 217 y el ion m/z 218 para los esteranos.

Esteranos. En los fragmentogramas de masa correspondientes a los iones m/z 217 y m/z 218 (figuras 10 y 11, anexo C) respectivamente, se puede apreciar e identificar claramente todos estos compuestos, los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , los diasteranos, el pregnano (C_{21}) y el homopregnano (C_{22}), lo cual evidencia que estos compuestos no han sido alterados. Esto infiere según la escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002), un nivel biodegradación moderado.

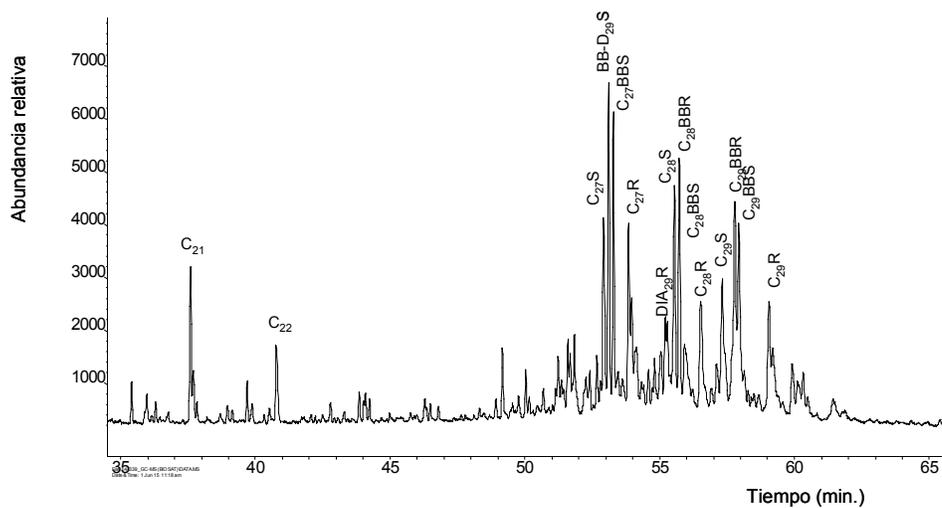


Figura 10. Fragmentograma representativo de esteranos (Ion m/z 217), muestra MJ-1.

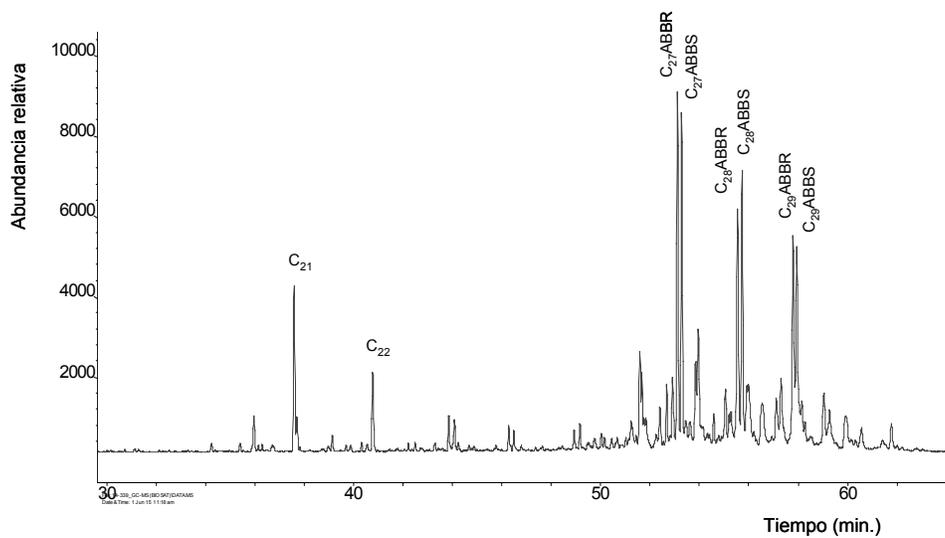


Figura 11. Fragmentograma representativo de esteranos (Ion m/z 218), muestra MJ-1.

Terpanos. En el fragmentograma correspondiente al ión m/z 191 (figura 12, anexo C), se observa el terpano tricíclico (TR23), presencia de los hopanos (C_{29} - C_{30}), homohopanos (C_{31} - C_{35}) (Tissot y Welte, 1984). En la tabla 7 se presenta la identificación de las señales correspondientes a los compuestos en el cromatograma de masa m/z 191. En dicho fragmentograma se pueden apreciar e identificar claramente los picos correspondientes a estos compuesto, los cuales muestran un nivel de biodegradación fuerte menor o igual a 6, según la escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002).

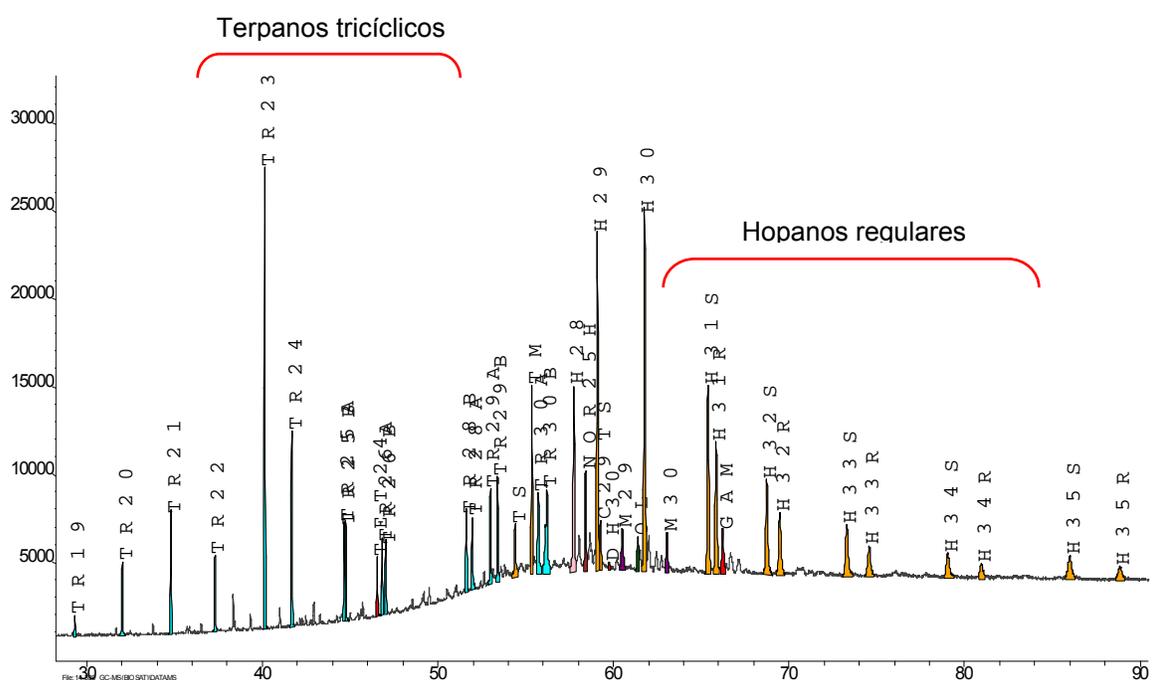


Figura 12. Fragmentograma representativo para los terpanos, ion m/z 191, muestra MJ-1.

Tabla 7. Identificación de las señales correspondientes a los picos de los compuestos en el cromatograma de masa m/z 191, en la Figura 12.

Compuesto	Símbolo	Nomenclatura
	TR19	C ₁₉₋₃
	TR20	C ₂₀₋₃
	TR21	C ₂₁₋₃
Terpanos Tricíclicos	TR22	C ₂₂₋₃
	TR23	C ₂₃₋₃
	TR24	C ₂₄₋₃
	TR25A	C ₂₅₋₃ α
	TR25B	C ₂₅₋₃ β
Terpanos Tetracíclicos	TET24	C ₂₄₋₄
	TR26A	C ₂₆₋₄ (22S)
	TR26B	C ₂₆₋₄ (22R)
Terpanos Tricíclicos	TR28B	C ₂₈₋₄ (22R)
	TR28A	C ₂₈₋₄ (22S)
	TR29A	C ₂₉₋₄ (22S)
	TR29B	C ₂₉₋₄ (22R)
Terpanos Pentacíclicos	Ts	C ₂₇ 18α-22,29,30-Trisnorneohopano
	Tm	C ₂₇ 17α-22,29,30-Trisnorneohopano
Terpanos Tricíclicos	TR30A	C ₃₀₋₃ (22S)
	TR30B	C ₃₀₋₃ (22R)
	H28	C ₂₈ 17α-18α-21β (H)
	H29	C ₂₉ Tm 17α(H)-21β(H)-Norhopano
	M29	C ₂₉ Normoretano
	OL	18α-(H) Oleanano
	H30	C ₃₀ 17α(H)-Hopano
	M30	C ₃₀ Moretano
Terpanos Pentacíclicos	H31S	C ₃₁ 17α(H)-Homohopano (22S)
	H31R	C ₃₁ 17α(H)-Homohopano (22R)
	GAM	C ₃₀ Gammacerano
	H32S	C ₃₂ 17α(H) Homohopano (22S)
	H32R	C ₃₂ 17α(H) Homohopano (22R)
	H33S	C ₃₃ 17α(H) Homohopano (22R)
	H33R	C ₃₃ 17α(H) Homohopano (22S)
	H34S	C ₃₄ 17α(H) Homohopano (22R)
	H34R	C ₃₄ 17α(H) Homohopano (22S)
	H35S	C ₃₅ 17α(H) Homohopano (22R)
	H35R	C ₃₅ 17α(H) Homohopano (22S)

En el fragmentograma de masa ión m/z 177 cuando se correlaciona con el fragmentograma del ión m/z 191 (figura 13). En dicho fragmentograma se aprecia una demetilación de los homohopanos regulares (C_{31} a C_{35}) y la presencia de 25-norhopano, compuesto asociado a la biodegradación. Según Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002), se infiere que estos compuestos tienen un nivel de biodegradación fuerte menor o igual a 6, corroborando la interpretación realizada con los fragmentogramas anteriores.

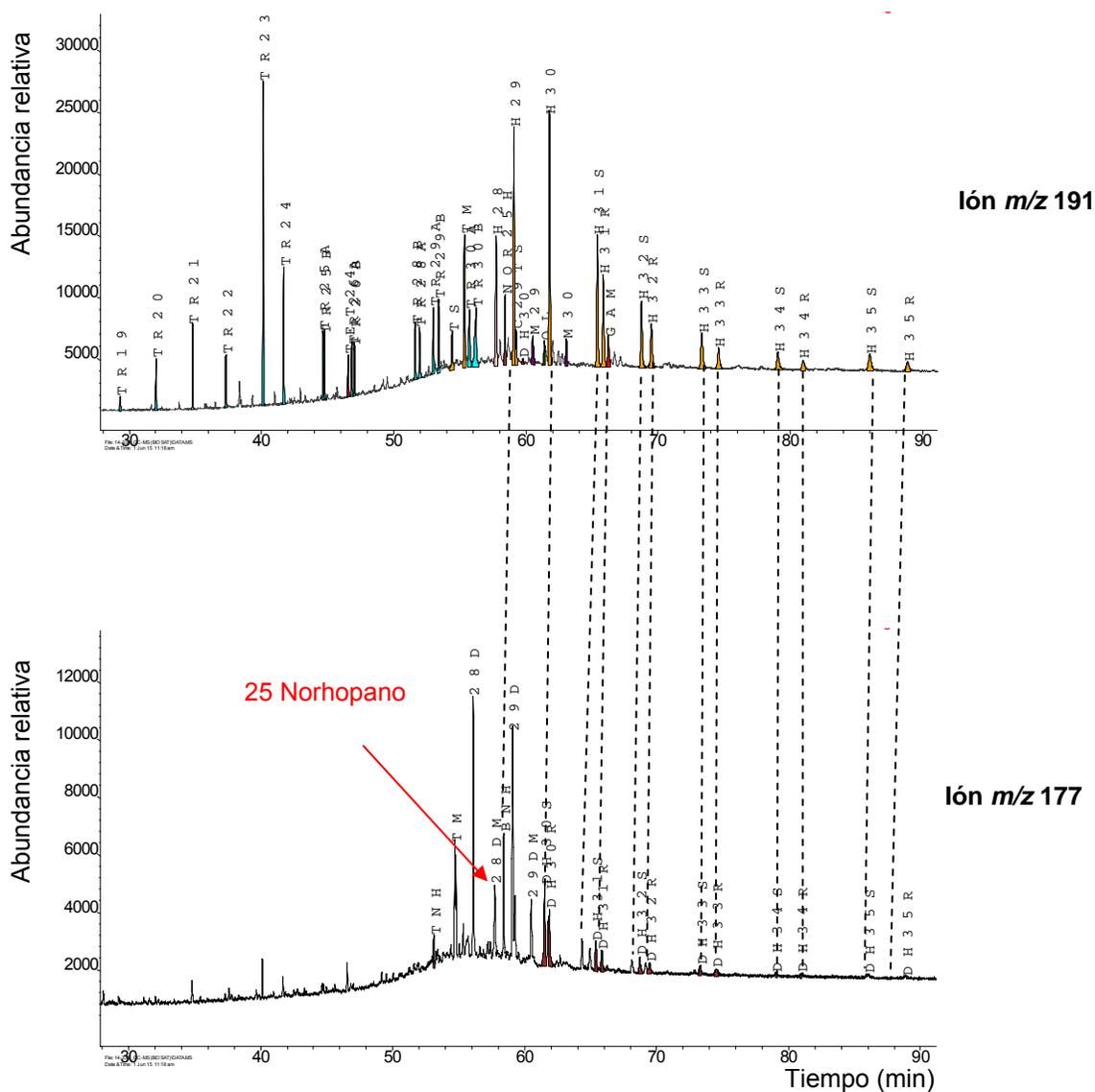


Figura 13. Fragmentograma de masa representativo para ión m/z 191 y 177, muestra MJ-1.

c. Biomarcadores aromáticos

La interpretación de los biomarcadores aromáticos estuvo basada en la identificación y el análisis de los compuestos en los iones correspondientes. En las (figuras 14, 15 y anexo D) se pueden observar en el fragmentogramas de masa ión m/z 253 para los esteranos monoaromáticos (I y II) y el ión m/z 231 para los esteranos triaromáticos (I y II).

Esteranos monoaromáticos. La figura 14, muestra el fragmentograma correspondiente al ión m/z 253 de los esteranos monoaromáticos para la muestra MJ-1, el cual es representativo para el resto de las muestras analizadas. En dicho fragmentograma no se evidencia alteración de estos compuestos, Lo que infiere un nivel de biodegradación moderado menor o igual a 5 según Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002). Corroborando la interpretación hecha anteriormente. La tabla 8 presenta la identificación de las señales correspondientes a los compuestos en el cromatograma de masa m/z 253.

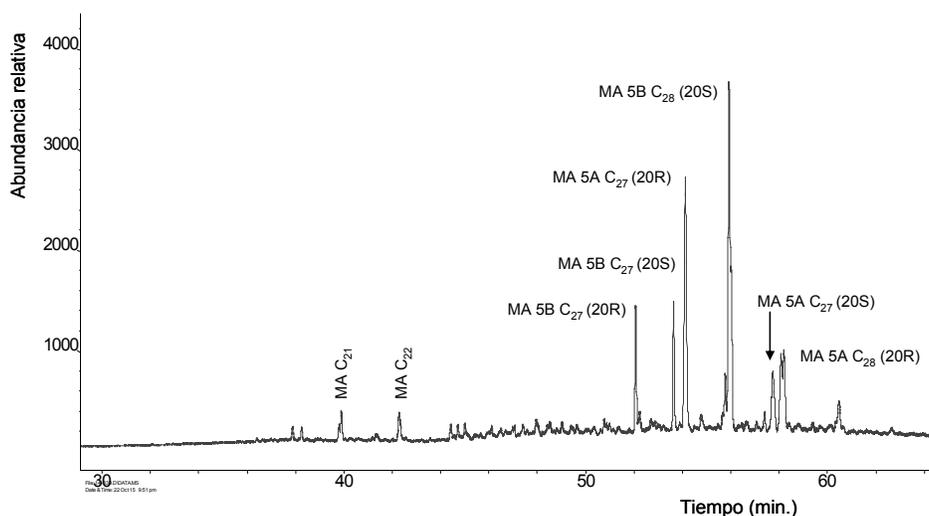


Figura 14. Fragmentograma de masa representativo de los esteranos monoaromáticos (ión m/z 253), para la muestra MJ-1.

Tabla 8. Identificación de las señales correspondientes a los picos de los compuestos en el cromatograma de masa (ión m/z 253) para los esteranos monoaromáticos.

Compuesto	Símbolo	Nomenclatura
Esteranos Monoaromáticos	MA C ₂₁	C ₂₁
	MA C ₂₂	C ₂₂
	MA 5B C ₂₇ (20R)	C ₂₇ MA 5β 20R
	MA 5B C ₂₇ (20S)	C ₂₇ MA 5β 20S
	MA 5A C ₂₇ (20S)	C ₂₇ MA 5α 20S
	MA 5B C ₂₈ (20S)	C ₂₈ MA 5β 20S
	MA 5A C ₂₇ (20R)	C ₂₇ MA 5α 20R
	MA 5A C ₂₈ (20R)	C ₂₈ MA 5α 20R

Esteranos triaromáticos. La figura 15 muestra el fragmentograma correspondiente al ión m/z 231 para los esteranos triaromáticos para la muestra MJ-1 y similar para el resto de las muestras. Dicho fragmentograma al igual que para los monoaromáticos no se evidencia alteración de estos compuestos. Esto infiere un nivel de biodegradación moderado igual o mayor a 6 en la escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger et al. (2002), corroborando la interpretación realizada anteriormente. La tabla 9 presenta la identificación de las señales correspondientes a los compuestos del cromatograma de masa m/z 231.

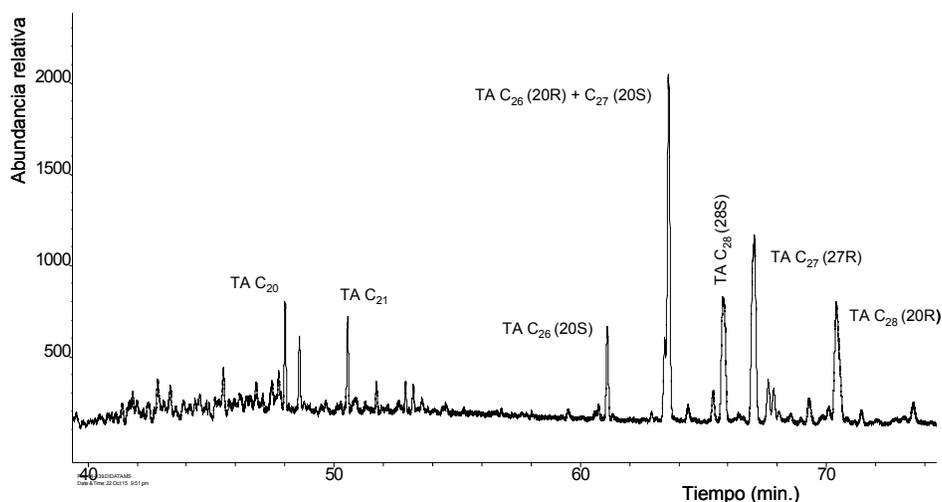


Figura 15. Fragmentograma de masa representativo de los esteranos triaromáticos ión m/z 231, muestra MJ-1.

Tabla 9. Identificación de las señales correspondientes a los picos de los compuestos en el cromatograma de masa (ion m/z 231) para los esteranos triaromáticos.

Compuesto	Símbolo	Nomenclatura
Esteranos Triaromáticos	TA C ₂₀	C ₂₀
	TA C ₂₁	C ₂₁
	TA C ₂₆ (20S)	C ₂₆ 20S
	TA C ₂₆ (20R)+C ₂₇ (20S)	C ₂₇ 20S – C ₂₆ 20R
	TA C ₂₈ (20S)	C ₂₈ S
	TA C ₂₇ (20R)	C ₂₇ R
	TA C ₂₈ (20R)	C ₂₈ R

De los resultados obtenidos del análisis de los biomarcadores en los hidrocarburos saturados y según la escala de Peters y Moldowan (1993); los crudos analizados tienen un nivel de biodegradación fuerte menor o igual a 6.

6.1.3.2.-Según Larter *et al.* (2012).

A continuación se muestran los fragmentogramas de compuestos utilizados para determinar el nivel de biodegradación de los crudos analizados según la escala de biodegradación de Larter *et al.* (2012), la cual incluye los siguientes compuestos el alquil tolueno (ion m/z 105), naftaleno (ión m/z 128), metilnaftaleno (ión m/z 142), dimetilnaftaleno (ión m/z 156), trimetilnaftaleno (ión m/z 170), dibenzotiofeno (ión m/z 184), metildibenzotiofenos (ión m/z 198), fenantreno (ión m/z 178), metilfenantrenos (ión m/z 192) y dimetilfenantrenos (ión m/z 206) (anexo E).

a. Alquiltoluenos

La figura 16 muestra el fragmentograma de masa correspondiente a los alquiltoluenos (ión m/z 105) para la muestra MJ-1 el cual es representativo y similar para el resto de las muestras. En dicho fragmentograma se aprecia que estos compuestos están completamente alterados. La ausencia de los mismos puede ser debido a procesos como lavado por agua, ya que compuestos como el benceno, xileno y tolueno son fácilmente removidos antes que otros por tener una

baja masa molecular (Volkman, 1984). Esto infiere que los mismos se encuentren degradados totalmente, por lo cual le fue asignado un valor de clase igual a 4.

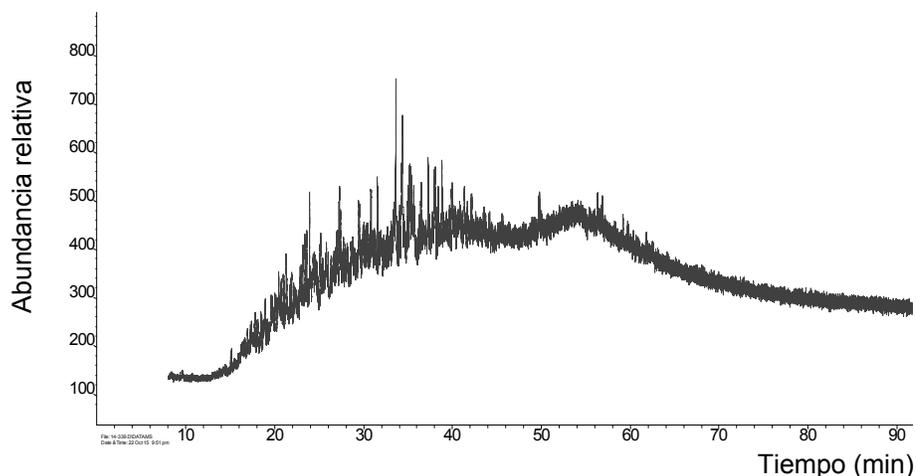


Figura-16. Fragmentograma de masa representativo de los alquiltoluenos (ión m/z 105), para la muestra MJ-1.

b. Naftalenos

La figura 17, muestra el fragmentograma de masa correspondiente al naftaleno (ión m/z 128) para la muestra MJ-1, cuya distribución es similar al resto de las muestras analizadas. En el fragmentograma se aprecia que estos compuestos están totalmente alterados. Huang *et al.*, 2004, establecieron que el naftaleno y el metilnaftaleno son más susceptibles a la biodegradación que los isómeros dimetil, trimetil y tetrametilnaftaleno. Esto sugiere que la biodegradación en estos compuestos sigue un orden preferencial de alteración (naftaleno, metil, dimetil, trimetil y tetrametilnaftaleno). Debido a la ausencia del naftaleno en todas las muestras analizadas, se le asignó un valor de clase igual a 4.

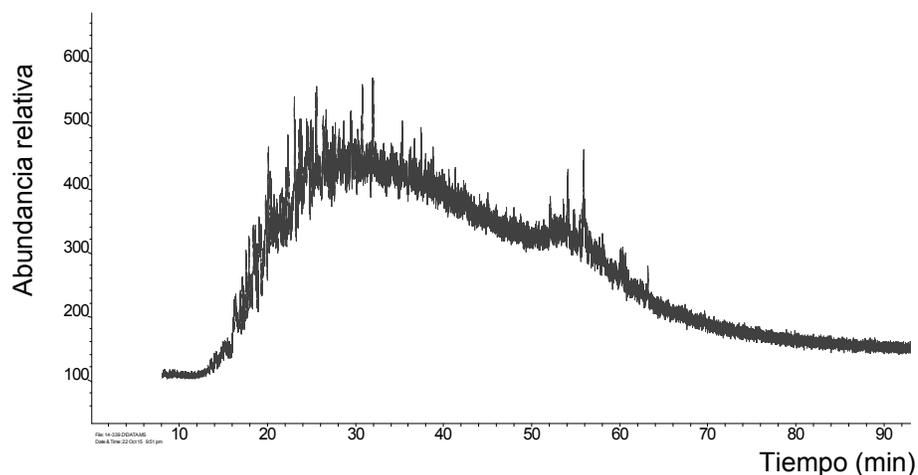


Figura-17. Fragmentograma representativo del naftaleno (ión m/z 128), para la muestra MJ-1.

La figura 18, muestra los homólogos metilados del naftaleno: metilnaftalenos (ión m/z 142), dimetilnaftalenos (ión m/z 156) y trimetilnaftalenos (ión m/z 170) para la muestra MJ-1, mostrando una distribución similar para el resto de las muestras analizadas.

En el caso de los metilnaftalenos la abundancia relativa es menor al resto de los demás isómeros, esto puede ser debido a que la biodegradación ha comenzado la alteración de estos compuestos, tal como fue explicado anteriormente para el naftaleno (Huang *et al.*, 2004). Por esta razón se le asignó un número 3, según la escala de biodegradación de Larter *et al.* (2012).

Los dimetilnaftaleno y trimetilnaftalenos (fragmentogramas m/z 156 y 170) pueden ser observados, debido a su mayor resistencia a la biodegradación en comparación a los metilnaftalenos (Huang *et al.*, 2004). En este sentido, fue asignado un valor de clase igual a 2 Larter *et al.* (2012).

Por su parte, aunque las muestras analizadas pertenecen a un mismo yacimiento, se aprecia que tienen diferentes grados de alteración para los naftalenos y sus homólogos metilados, esto puede ser debido a la presencia de distintos tipos de bacterias en el yacimiento (Seo *et al.*, 2006 en López, 2014).

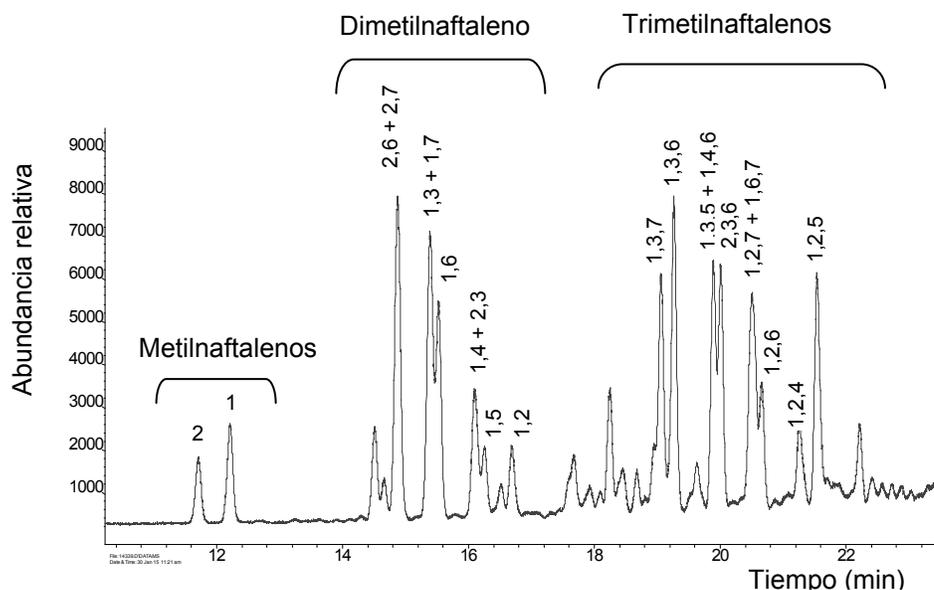


Figura-18. Fragmentograma de masa representativo de los homólogos metilados del naftaleno (iones m/z 142, 156 y 170) para la muestra MJ-1.

c. Dibenzotifenos (DBT)

El dibenzotiofeno (DBT) ión m/z 184 y sus homólogos metilados: 1-MeDBT, 2-MeDBT, 3-MeDBT y el 4-MeDBT (ión m/z 198) se muestran en el fragmentograma de masa (figura 19) para la muestra MJ-1 y similar para el resto de las muestras. En el mismo se observa que el dibenzotiofeno ha comenzado a ser alterado pero aún puede ser identificado, mientras que sus homólogos metilados no están alterados. Esto permite asignarle al dibenzotiofeno un valor de clase 3, mientras que para los metildibenzotifenos un valor de clase igual a 1.

Cabe mencionar que las distribuciones de estos compuestos no son similares para todas las muestras analizadas, ya que la muestra MJ-4 es la presenta el mayor grado de biodegradación porque el 1-MDT \gg 4-MDT. Esto sucede dado que los compuestos más estables térmicamente suelen ser los más susceptibles a la biodegradación

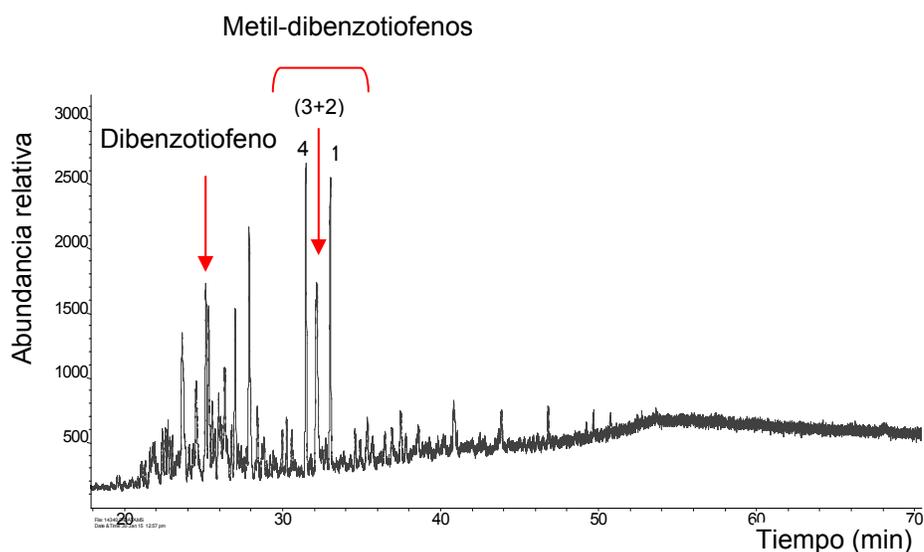


Figura-19. Fragmentograma de masa representativo del dibenzotiofeno (ion m/z 184) y sus homólogos metilados (ion m/z 198), muestra MJ-1.

d. Fenantrenos

Bao y Zhu (2009). Encontraron que durante el proceso de biodegradación en el crudo el fenantreno es alterado primero que el 9-MF, incrementando la abundancia relativa del 9-MF respecto al fenantreno.

En el fragmentogramas de masa (figura 20) para la muestra MJ-1 y similar para el resto de las muestras se muestran las señales correspondientes al fenantreno (ión m/z 178) y sus homólogos metilados; el metilfenantreno (ión m/z 192) y el dimetilfenantreno (ión m/z 206). Dicho fragmentograma indica la presencia de todos estos compuestos. Demostrando que los mismos no han sido alterados por biodegradación, por lo cual se les asigna un valor de clase 2 en la escala de biodegradación de Larter *et al.* (2012).

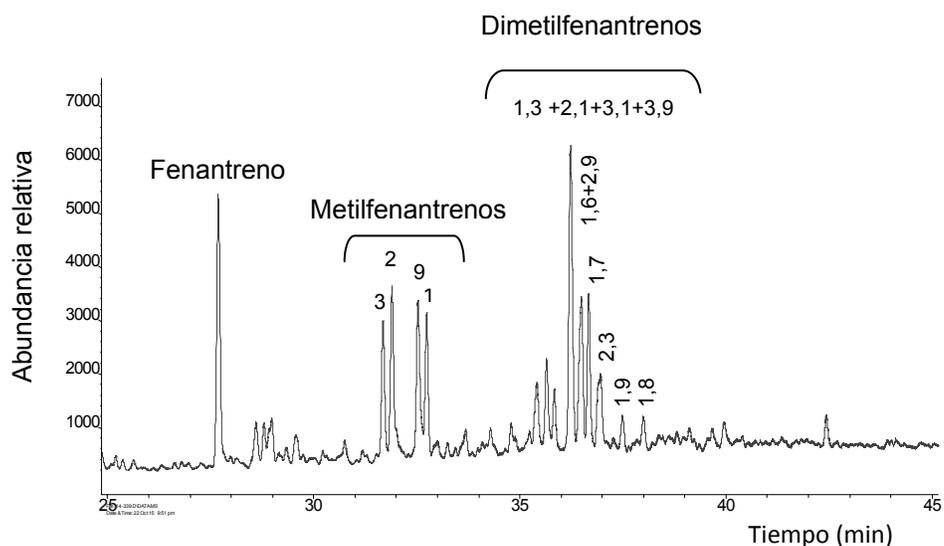


Figura-20. Fragmentograma de masa representativo del fenantreno (ión m/z 178) y sus isómeros metilados iones (m/z 192 y m/z 206), muestra MJ-1.

e. Esteranos

Esta es la última clase de compuestos utilizados por Larter *et al.* (2012) para completa su escala de biodegradación (MANCO), los cuales fueron descritos anteriormente en el grupo de los biomarcadores para los hidrocarburos saturados (fragmentograma de masa ión m/z 217 y 218), donde se observan todos los compuestos con un bajo nivel de alteración. Basado en lo anterior se les asigna un valor de clase igual a 1.

La tabla 10 muestra los diferentes compuestos utilizados para determinar el número de MANCO para los crudos analizados. En dicha tabla se aprecia que todos los crudos analizados están biodegradados, siendo los más alterados MJ-1 y MJ-4 con MN2 (947,22 y 952,49) respectivamente, mientras que el MJ-2, MJ-3 y MJ-5 tienen un MN2 muy similares (939,78; 939,69; 939,70) respectivamente. Esto corrobora la interpretación anterior sobre los mismos utilizando la escala de biodegradación de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002).

La tabla 10. Compuestos utilizados en la determinación del número MANCO.

Pozo	Ion								MN1	MN2
	105	128+142	156	170	198	184	178+192+206	217		
MJ-1	4	4	3	2	1	3	2	2	197849	947,22
MJ-2	4	4	4	2	2	2	1	2	179749	939,78
MJ-3	4	3	1	1	2	2	1	2	179544	939,69
MJ-4	4	4	4	3	3	2	3	2	211749	952,49
MJ-5	4	3	2	1	2	2	1	2	179569	939,70

Donde:

105: corresponde al alquil-tolueno.

128+142: corresponde al naftaleno y metilnaftaleno.

156: corresponde al dimetilnaftaleno.

170: corresponde al trimetilnaftaleno.

198: corresponde al dimetildibenzotiofeno.

184: corresponde al dibenzotiofeno.

178+192+206: corresponde al fenantreno, metilfenentreno y dimetilfenantreno.

217: corresponde a los esteranos.

MN1: Número de manco 1.

MN2: Número de manco 2.

6.2.-Evaluación de los solventes

A continuación se presentan los resultados de las propiedades físicas y químicas de los solventes utilizados para preparar las mezclas.

6.2.1.- Propiedades físicas

La tabla 11, presenta los resultados de gravedad API y viscosidad cinemática para los dos solventes utilizados S-1 (nafta) y S-2 (crudo liviano) respectivamente en la preparación de las mezclas. En la tabla 11 se puede apreciar que los valores de gravedad API obtenidos fueron: 56 °API para el solvente S-1, y de 28 °API para el solvente S-2. También se evidencia que la viscosidad del solvente S-1 es menor que la del solvente S-2.

Los valores de gravedad API obtenidos permiten clasificar los solventes S-1 y S-2 como: un condensado (> 40 °API) y un crudo mediano (30-22,1 °API) respectivamente, esto según la clasificación del Instituto Americano del Petróleo (*American Petroleum Institute*).

Tabla-11. Propiedades físicas de los solventes S-1 y S-2.

Muestra	Gravedad API	Viscosidad (cP) @ 45°C
S-1	56,0	0,59
S-2	28,0	13,59

6.4.2.-Composición SARA

La tabla 12 muestra los resultados de las proporciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos de las dos muestras de solventes analizadas, evidenciándose para el solvente S-1, una concentración de hidrocarburos saturados más los hidrocarburos aromáticos del 99,8% m/m, mientras que el solvente S-2 un 21,38% m/m para los compuestos NSO (resinas + asfaltenos) y 78,62% m/m para los hidrocarburos saturados más los hidrocarburos

aromáticos como se observa en la figura 21 (Wehner, 1973). Estos valores son característicos de un crudo liviano.

Tabla-12. Composición SARA de los solventes.

Muestra	Hc. Saturados (% m/m)	Hc. Aromáticos (% m/m)	Resinas (% m/m)	Asfaltenos (% m/m)	Compuestos NSO (% m/m)
S-1	33,27	66,53	0,20	0,00	0,20
S-2	46,55	32,07	15,25	6,13	21,38

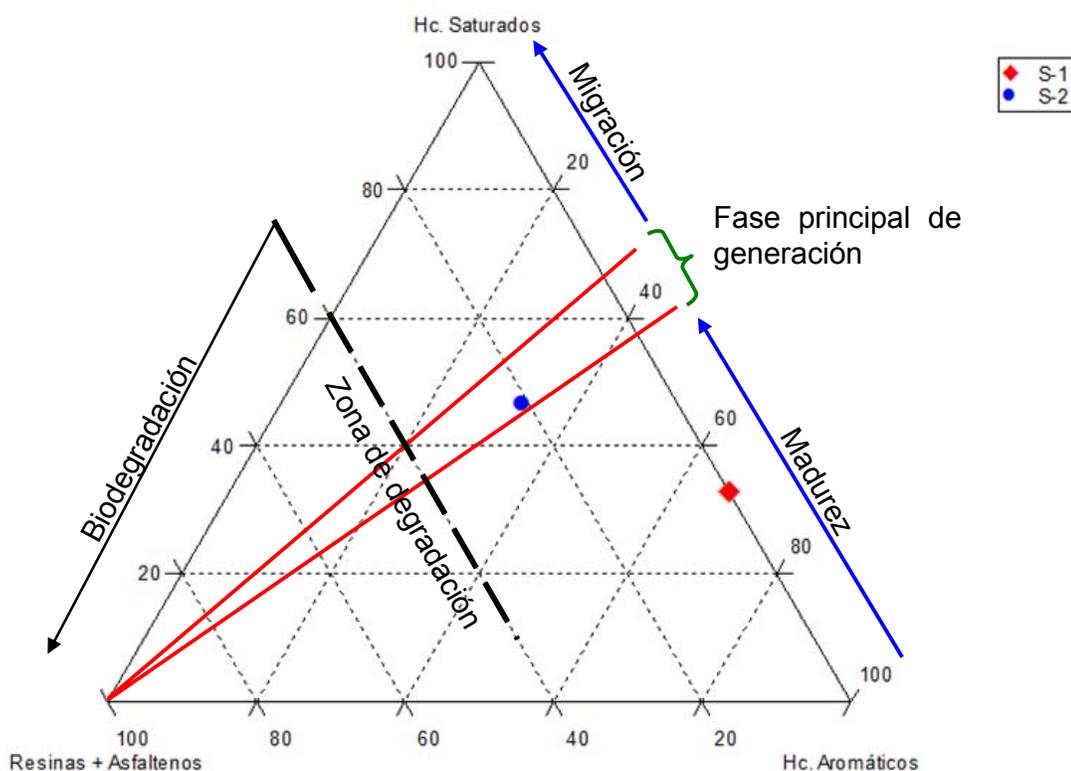


Figura 21. Diagrama ternario de la composición SARA para los solventes (Wehner, 1973).

6.4.3.-Nivel de biodegradación de los solventes

El nivel de biodegradación en los solventes fue determinado de igual manera que para los crudos, analizando los biomarcadores (saturados y aromáticos) y los marcadores aromáticos, empleando las escalas de biodegradación de Peters y Moldowan (1993); Wenger *et al.* (2002) y Larter *et al.* (2012).

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

A continuación se muestran los espectros y el análisis de los compuestos empleados para determinar el nivel de biodegradación del solvente S-2 (crudo comercial), según la escala de biodegradación empleada por Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002).

a. Análisis mediante cromatografía de gases

Este análisis fue realizado solo para el solvente S-2, ya que en el solvente S-1 no fue posible recuperar la fracción de los hidrocarburos saturados por tener una volatilidad alta. La figura 22, muestra el cromatograma de la fracción de los hidrocarburos saturados C₁₅₊ para el solvente S-2, donde pueden observarse los *n*-alcanos, los isoprenoides pristano y fitano, y el levantamiento de la línea base o UCM. Este tipo de registro es característico de crudos que no han sido sometidos a procesos de alteración, el levantamiento de la línea base puede ser debido a la presencia de posibles mezclas de crudos o a condiciones experimentales, que posteriormente puede ser resuelto con la determinación de los biomarcadores (Tissot y Welte, 1984).

Estos resultados infieren que el solvente S-2 (crudo comercial) no ha sido sometido a procesos de alteración.

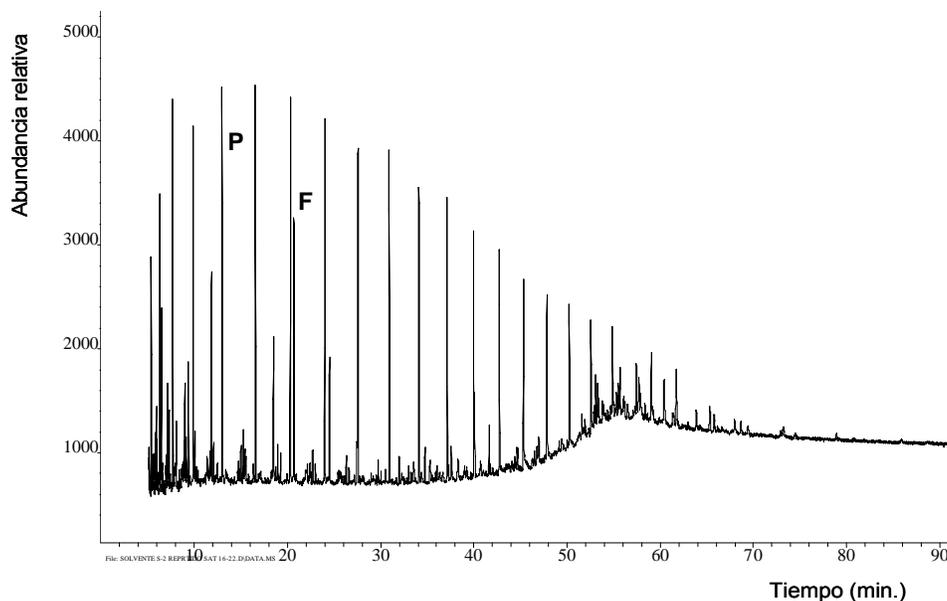


Figura 22. Cromatograma de gases de la fracción de los hidrocarburos saturados (C_{15+}) para la muestra de solvente S-2.

b. Biomarcadores saturados

La interpretación de los biomarcadores saturados estuvo basada en el análisis e identificación de diversos compuestos en los iones correspondientes, siendo estos el ión m/z 191 para los terpanos, ión m/z 217 y m/z 218 para los esteranos de la misma manera que en los crudos.

Esteranos. En los fragmentogramas de masa correspondientes a los iones m/z 217 y m/z 218 (figuras 23 y 24) respectivamente, se pueden apreciar los diferentes isómeros de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , los diasteranos, el pregnano (C_{20}) y el homopregnano (C_{21}), lo cual evidencia que estos compuestos no han sido alterados. Esto infiere según la escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002), que el solvente S-2 tiene un nivel de biodegradación moderado menor o igual a 4, ya que se evidencia una abundancia relativa mayor de los esteranos de bajo peso molecular C_{20} y C_{21} .

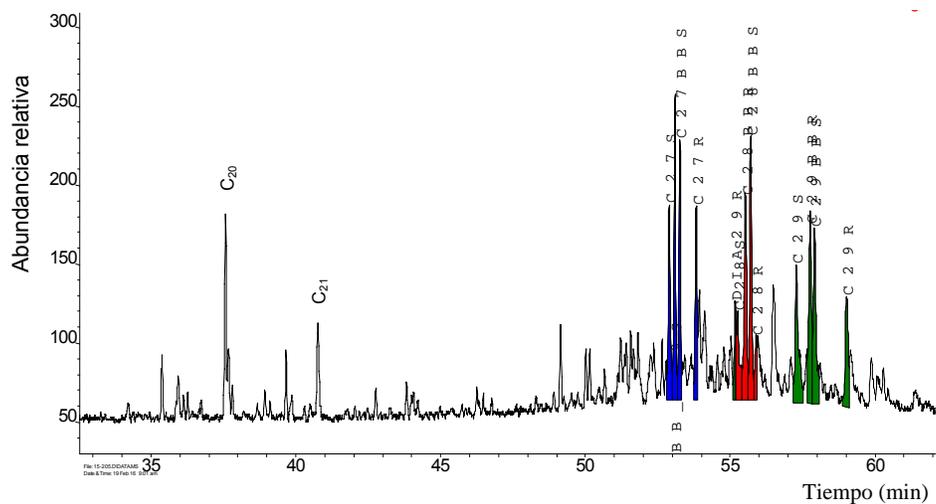


Figura 23. Fragmentograma de masa de los esteranos (ion m/z 217), para la muestra de solvente S-2.

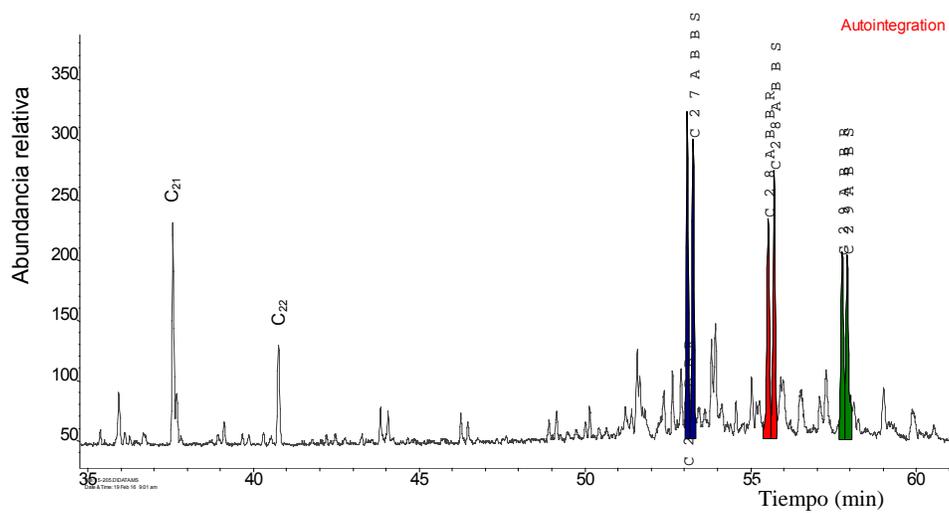


Figura 24. Fragmentograma de masa de los esteranos (ion m/z 218), para la muestra de solvente S-2.

Terpanos. En el fragmentograma de masa correspondiente al ión m/z 191 (figura 25), se observa el terpano tricíclico (TR23), presencia de los hopanos (C_{29} - C_{30}), homohopanos (C_{31} - C_{35}). Todos los compuestos se aprecian con una abundancia relativa muy baja. Esto infiere, según la escala de Peters y Moldowan (1993), que el solvente S-2 tiene un nivel de biodegradación fuerte menor o igual a 6, o también podría ser una mezcla de crudos debido al levantamiento que presenta la línea base (UCM), ya que en el cromatograma para la distribución de los n -alcanos se podían apreciar claramente todos estos compuestos (n -alcanos e isoprenoides).

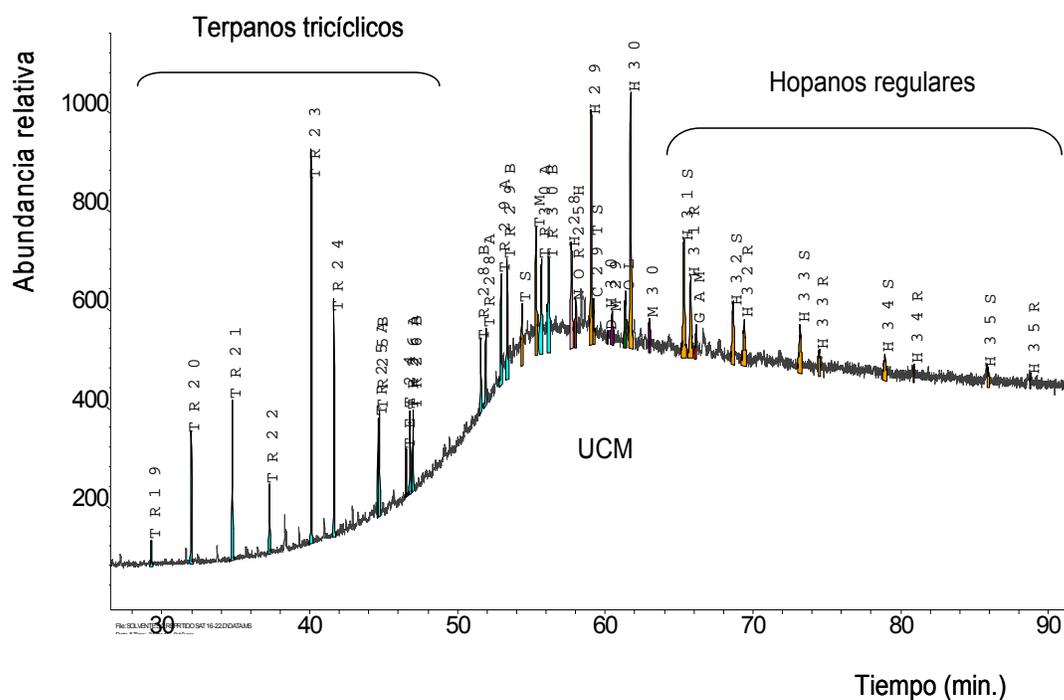


Figura 25. Fragmentograma de masa de los terpanos (ion m/z 191), para la muestra de solvente S-2.

El m/z 177 cuando es correlacionado con el fragmentograma masa ión m/z 191 (figura 26), se observa una alteración total del terpano tricíclico (TR23), los hopanos (C_{29} - C_{30}), y los homohopanos (C_{31} - C_{35}). También se observa un levantamiento de la línea base y un enriquecimiento relativo de los 25-norhopanos que generalmente esta asociado a crudos biodegradados (Tissot y Welte, 1984). Esto infiere, según Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* 2002, que el solvente S-2 tienen un nivel de biodegradación fuerte mayor o igual a 6.

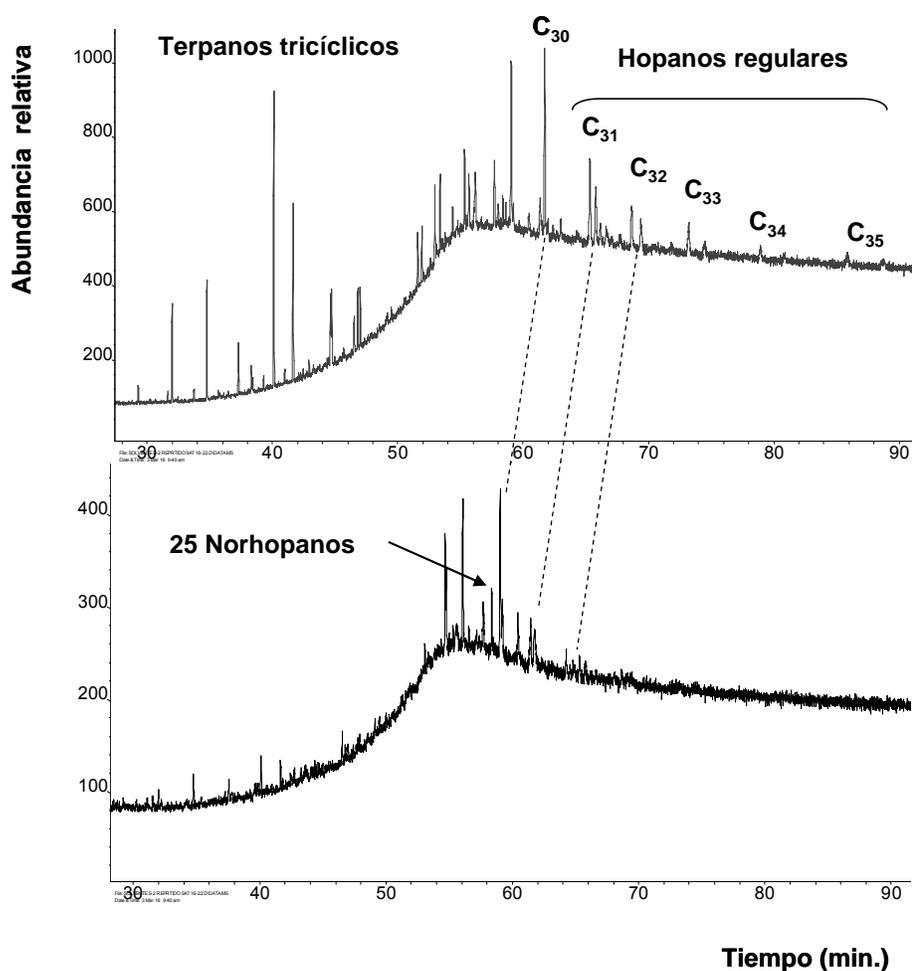


Figura 26. Fragmentograma de masa m/z 191 y 177), para el solvente S-2.

c. Biomarcadores aromáticos

La interpretación de los biomarcadores aromáticos en el solvente S-2, fue realizada de igual manera que para los crudos, basándose en los fragmentogramas de masa de los esteranos monoaromáticos (ión m/z 253) y los esteranos triaromáticos (ión m/z 231).

Esteranos monoaromáticos

La figura 27 muestra el fragmentograma de masa correspondiente a los esteranos monoaromáticos (ión m/z 253) para el solvente S-2. En dicho fragmentograma no se evidencia alteración de estos compuestos. Esto sugiere un nivel de biodegradación moderado menor a 5 en la escala de Peters y Moldowan (1993).

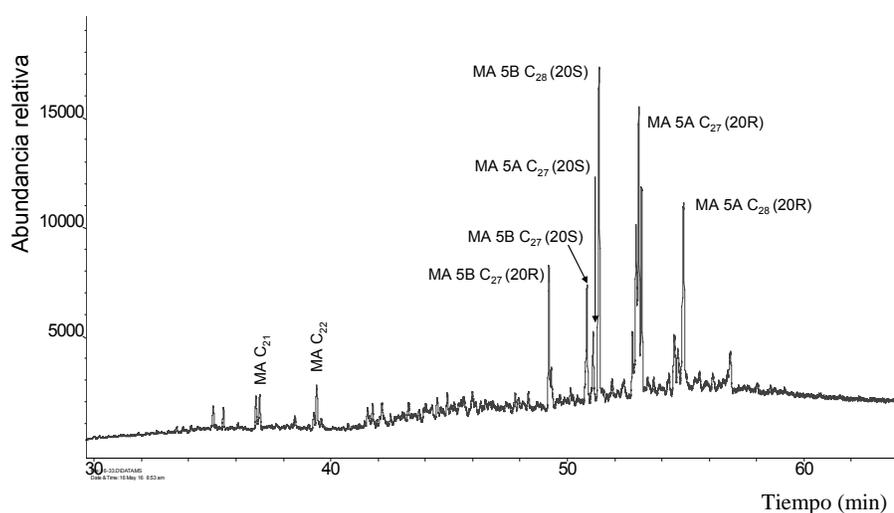


Figura 27. Fragmentograma de masa de los esteranos monoaromáticos (ión m/z 253), para la muestra de solvente S-2.

Esteranos triaromáticos

La figura 28 muestra el fragmentograma de masa correspondiente a los esteranos triaromáticos (ión m/z 231) para el solvente S-2. En dicho fragmentograma no hay evidencia de alteración de estos compuestos. Esto infiere un nivel de biodegradación moderado menor a 5 en la escala de Peters y Moldowan (1993).

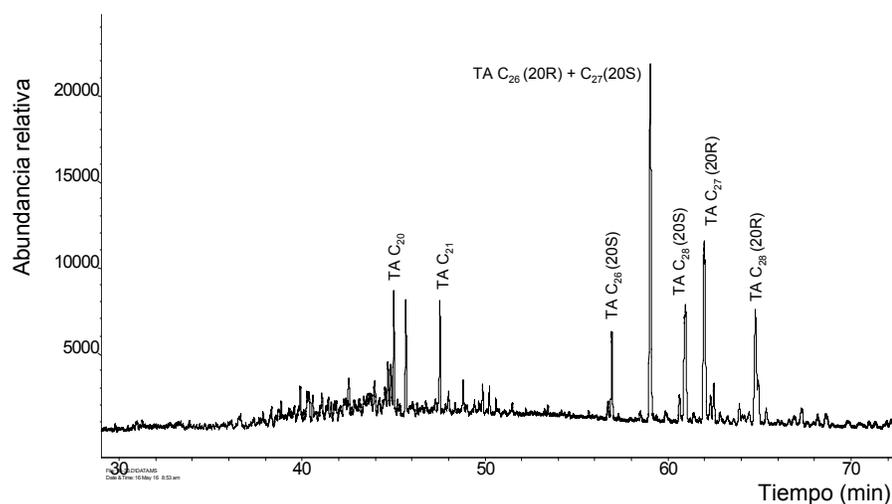


Figura 28. Fragmentograma de masa de los esteranos triaromáticos (ión m/z 231), para la muestra de solvente S-2.

6.4.3.2.-Según Larter *et al.* (2012).

A continuación se muestran los fragmentogramas de masa de los compuestos utilizados para determinar el nivel de biodegradación de los solvente S-1 (nafta) y S-2 (crudo comercial), según la escala de biodegradación de Larter *et al.* (2012). Estos compuestos son: el alquil tolueno (ión m/z 105), naftaleno (ión m/z 128), metilnaftalenos (ión m/z 142), dimetilnaftalenos (ión m/z 156), trimetilnaftalenos (ión m/z 170), dibenzotiofeno (ión m/z 184), metildibenzotiofenos (ión m/z 198), el fenantreno (ión m/z 178), metilfenantrenos (ión m/z 192) y dimetilfenantrenos (ión m/z 206).

a. Alquiltoluenos

Las figuras 29 y 30 muestran los fragmentogramas de masa correspondientes a los *n*-alquiltolueno (ión m/z 105) para la muestra del solvente S-1 y S-2 respectivamente. En dichos fragmentogramas se puede apreciar que los *n*-alquiltoluenos no están presentes en la muestra para el solvente S-1 (figura 29). Esto infiere la asignación de un valor de clase 4. Mientras que para el solvente S-2 (figura 30), claramente se pueden apreciar los *n*-alquiltolueno, lo que infiere la asignación de un valor de clase 1.

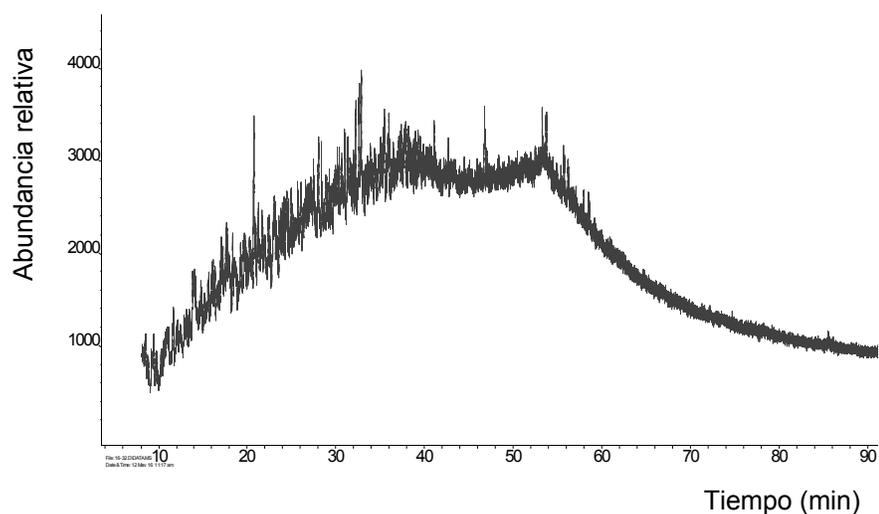


Figura 29. Fragmentograma de masa del alquiltolueno (ión m/z 105), para la muestra de solvente S-1.

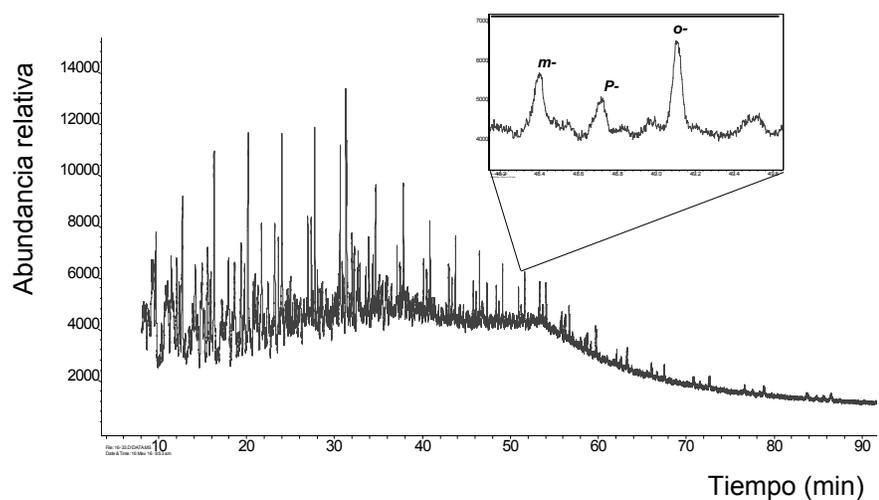


Figura 30. Fragmentograma de masa del alquiltolueno (ión m/z 105), para la muestra de solvente S-2.

b. Naftalenos

Las figuras 31 y 32 muestran los fragmentogramas de masa correspondiente al naftaleno (ión m/z 128) y sus homólogos metilados: metilnaftalenos (ión m/z 142), dimetilnaftalenos (ión m/z 156) y trimetilnaftalenos (ión m/z 170), para el solventes S-1 y S-2 respectivamente. En la figura 31 solo se identifican los compuestos 2-metilnaftaleno y 1-metilnaftaleno, lo cual sugiere que estos compuestos son los que se encuentran en mayor proporción en el solvente S-1, mientras que en la figura 32 si se pueden apreciar el naftaleno y todos sus homólogos metilados. En ambos fragmentogramas se evidencia que estos compuestos no están alterados por lo cual se les asignó un valor de clase 1.

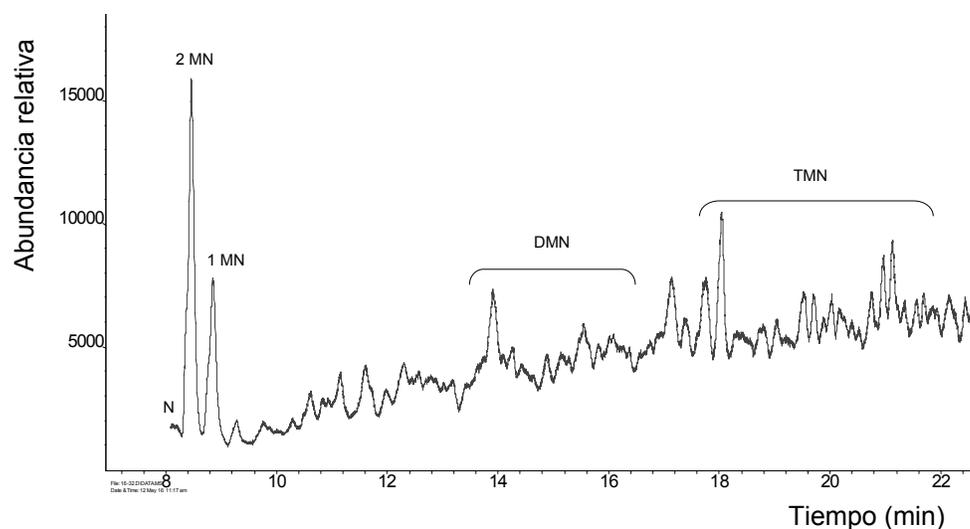


Figura 31. Fragmentograma de masa de los compuestos metilnaftaleno (ión m/z 142) para la muestra de solvente S-1.

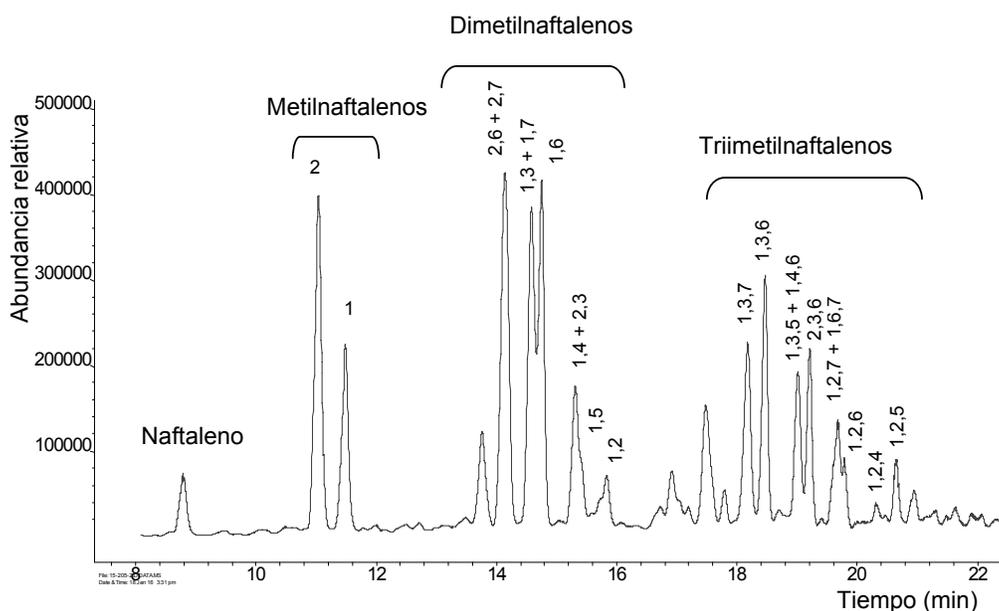


Figura-32. Fragmentograma de masa del naftaleno (ión m/z 128) y sus homólogos metilados iones (m/z 142, m/z 156 y m/z 170) para el solvente S-2.

c. Dibenzotiofenos

La figura 33 muestra el fragmentograma de masa correspondiente al dibenzotiofeno (ión m/z 184) y sus homólogos metilados: 1-MeDBT, 2-MeDBT, 3-MeDBT y el 4-MeDBT (ión m/z 198) para el solvente S-2. En dicho fragmentograma se aprecia que estos compuestos no están alterados, por lo que les fue asignado un valor de clase 1.

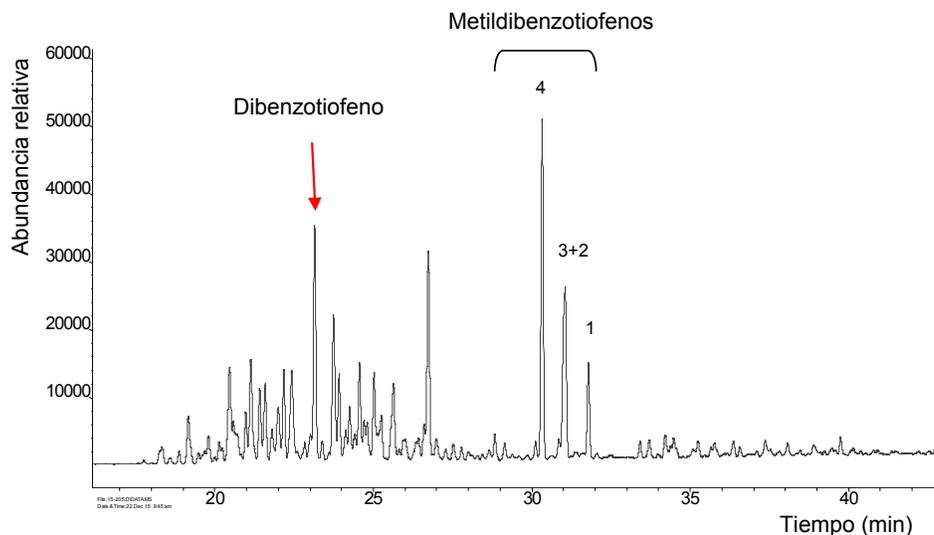


Figura-33. Fragmentograma de masa representativo del dibenzotiofeno (ión m/z 184) y sus homólogos metilados ión (m/z 198) para el solvente S-2.

d. Fenantrenos.

La figura 34 muestra el fragmentograma de masa correspondiente al fenantreno (ión m/z 178) y sus homólogos metilados: El metilfenantreno (ión m/z 192) y dimetilfenantreno (ión m/z 206) para el solvente S-2. En el mismo se aprecia que estos compuestos no están alterados, por lo que les fue asignado un valor de clase igual a 1.

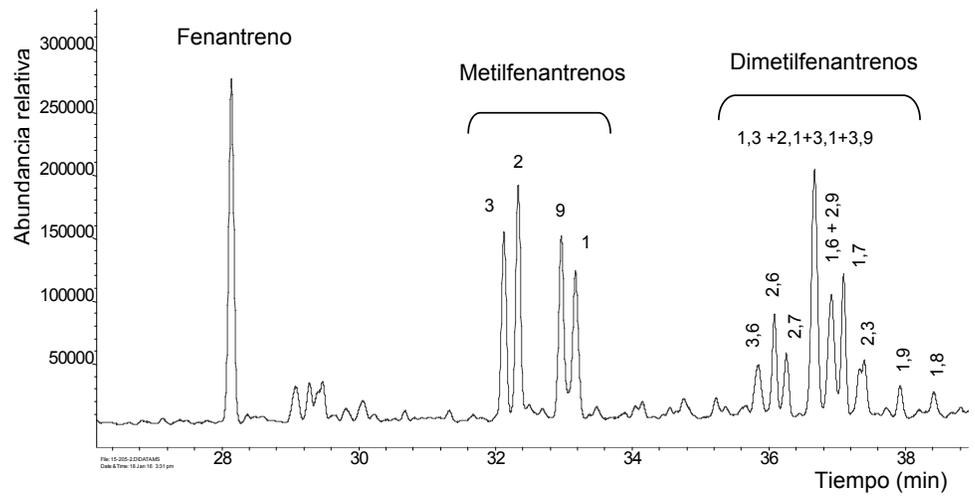


Figura-34. Fragmentograma de masa representativo del fenantreno (ión m/z 178) y sus homólogos metilados iones (m/z 192 y m/z 206), para el solvente S-2.

e. Esteranos.

Al igual que los crudos, esta es la última clase de compuestos utilizados por Larter *et al.* (2012) para completar su escala de biodegradación (MANCO). Estos compuestos ya fueron descritos anteriormente en el grupo de los biomarcadores para los hidrocarburos saturados (fragmentograma de masa ión 217 y 218), donde se aprecian todos los compuestos con un bajo nivel de alteración, por ellos se les asigna un valor de clase igual a 1.

La tabla 13 muestra los diferentes compuestos utilizados por Larter *et al.* (2012) para determinar el número de MANCO en el solvente S-2, ya que el solvente S-1 no fue posible determinar todos estos compuestos. En dicha tabla se evidencia que el solvente S-2 tiene un nivel de biodegradación menor que los crudos, ya que su número MN2 fue de 892,54, lo cual es concordante con los resultados del nivel de biodegradación determinado utilizando la escala de Peters y Moldowan (1993) y Wenger *et al.* (2002).

La tabla 13. Compuestos utilizados en la determinación del número MANCO para el solvente S-2.

Muestra	Ion									
	105	126+142	156	170	198	184	178+192+206	217	MN1	MN2
S-2	1	2	1	2	1	1	1	1	97786	892,54

6.5.-Evaluación de las mezclas

A continuación se muestran los resultados realizados a las mezclas preparadas.

6.5.1.-Propiedades físicas

La tabla 13 presenta los resultados de gravedad API, viscosidad cinemática para todas las mezclas realizadas con el crudo MJ-4; las preparadas con el solvente S-1 (nafta) se identificaron con la letra A y con el solvente S-2 (crudo mediano) con la letra B. En dicha tabla se aprecia que los solventes mejoran la gravedad API del crudo original desde (7,48 °API) hasta (11,31 y 11,03 °API) en la primera mezcla para el solvente S-1 y S-2 respectivamente, aumentando proporcionalmente con la cantidad de solvente añadida. También se observa que esta variación en la gravedad API fue mayor con el solvente S-1 (mezcla A) que del solvente S-2 (mezcla-B). Esto es porque el solvente S-1 tiene una gravedad API (56 °API) mayor que el solvente S-2 (28 °API). También se muestran las viscosidades.

Tabla-14. Propiedades físicas de las mezclas realizadas con el crudo MJ-4 y los solventes S-1 y S-2 respectivamente.

Muestra	Crudo (% m/m)	Solvente (% m/m)	Gravedad API	Viscosidad (cP) @ 45°C
MJ-4	100	-	7,48	36674
S-1	-	100	56,0	0.59
S-2	-	100	28,0	13.59
A-1	94	6	11,31	12000
A-2	89	11	12,47	1301
A-3	83	17	15,32	322
A-4	78	22	17,45	163
A-5	72	28	20,62	54
B-1	88	12	11,03	12570
B-2	76	24	12,29	1498
B-3	65	35	15,06	395
B-4	53	47	17,37	181
B-5	41	59	20,32	55

6.5.2.- Composicion SARA

En cuanto a las proporciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos, la tabla 14 muestra los resultados de los dos solventes y las diez mezclas preparadas. En dicha tabla se aprecia que en las mezclas con el solvente S-1, el contenido de compuestos NSO es mayor en comparación con los hidrocarburos saturados más aromáticos; en cambio para las mezclas con el solvente S-2, la proporción de compuestos NSO tiende a disminuir al aumentar la cantidad de solvente en las mismas. En la figura 35, se pueden ubicar gráficamente en un diagrama ternario la composición SARA de las muestras de crudo, solvente (S-1 y S-2) y mezclas.

Tabla-15. Composición SARA de los solventes y las mezclas.

Muestra	Hc. Saturados (% m/m)	Hc. Aromáticos (% m/m)	Resinas (% m/m)	Asfaltenos (% m/m)	Compuestos NSO (% m/m)
MJ-4	10,62	29,07	50,21	10,05	60,28
S-1	33,27	66,53	0,20	0,00	0,20
S-2	46,55	32,07	15,25	6,13	21,38
A-1	12,67	37,52	40,25	9,56	49,81
A-2	12,75	34,15	44,24	8,86	53,10
A-3	13,16	35,36	43,94	7,55	51,49
A-4	12,79	35,30	44,54	7,37	51,91
A-5	13,53	36,01	43,25	7,21	50,46
B-1	17,08	34,61	39,06	9,25	48,31
B-2	21,60	31,77	37,87	8,75	46,62
B-3	26,18	33,32	32,20	8,30	40,50
B-4	29,37	30,36	32,53	7,73	40,26
B-5	34,38	32,24	26,03	7,35	33,38

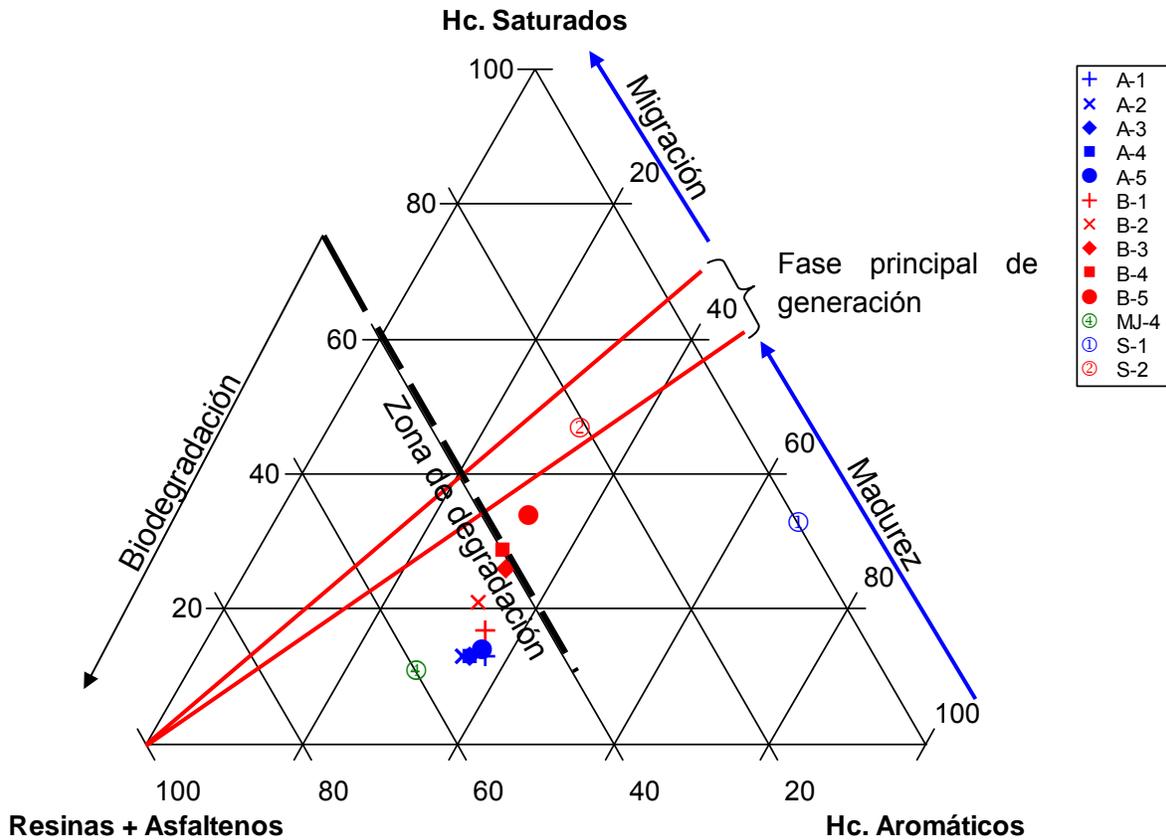


Figura 35. Diagrama ternario de la composición SARA para: las mezclas, solventes y crudo MJ-4 (Wehner, 1973).

La tabla 15, muestra los resultados de la gravedad API y el índice de inestabilidad coloidal (IIC) para las muestras de los crudos original, solventes y mezclas, donde al relacionarlos de manera gráfica se puede apreciar que al aumentar el porcentaje de solventes S-1 en la mezcla, el IIC prácticamente no varía; sin embargo con el solvente S-2, el IIC tienden al valor original del solvente. También se aprecia que los valores del IIC para la mezclas son $<0,8$ lo que garantiza la movilidad de las mismas durante el transporte por los ductos sin ocasionar problemas de precipitación de los asfaltenos (figura 36).

Tabla 16. Gravedad API e índice de inestabilidad coloidal (IIC) de los crudos originales, solventes y las mezclas preparadas.

Muestra	Gravedad	
	API	IIC
MJ-1	7,95	0,30
MJ-2	7,19	0,33
MJ-3	7,72	0,36
MJ-4	7,48	0,26
MJ-5	7,97	0,35
S-1	56	0,50
S-2	28	1,11
A-1	11,31	0,29
A-2	12,47	0,28
A-3	15,32	0,26
A-4	17,45	0,25
A-5	20,62	0,26
B-1	11,03	0,36
B-2	12,29	0,44
B-3	15,06	0,53
B-4	17,37	0,59
B-5	20,32	0,72

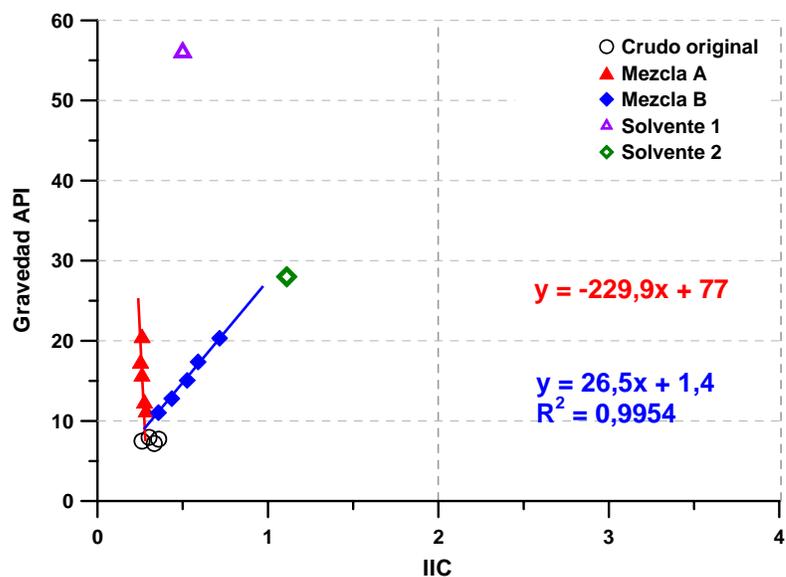


Figura 36. Representación gráfica de la gravedad API y el índice de inestabilidad coloidal de las muestras de: crudos originales, solventes y las mezclas del crudo MJ-4 con cada uno de los solventes.

6.6.-Determinación del porcentaje de solvente en la mezcla

Para realizar esta determinación se utilizó el trabajo publicado por Kaufman *et al.* (1987), donde los autores concluyeron que la relaciones de diferentes compuestos determinados por cromatografía de gases les permitió calcular la cantidad de crudo aportado por cada yacimiento en un pozo productor, que estaba produciendo de varios yacimientos en los campos petroleros de Duri, Minas y Zamrud en Indonesia. En este caso, fueron seleccionados los compuestos 2,6+2,7 dimetilnaftaleno (DMN) (ion m/z 156) para construir la curva relación del área en función de la cantidad porcentual de solvente en la mezcla. Esto por ser la curva que mostró la mejor correlación entre la relación de área de los picos correspondientes a los compuestos 2,6+2,7 dimetilnaftaleno y el pico 1 en función de la cantidad porcentual de solvente en la mezcla preparada (además por ser los compuestos menos alterados) para extrapolar su uso como una herramienta geoquímica. La figura 37 (anexo F), muestra los picos seleccionados para hacer el cálculo de las áreas.

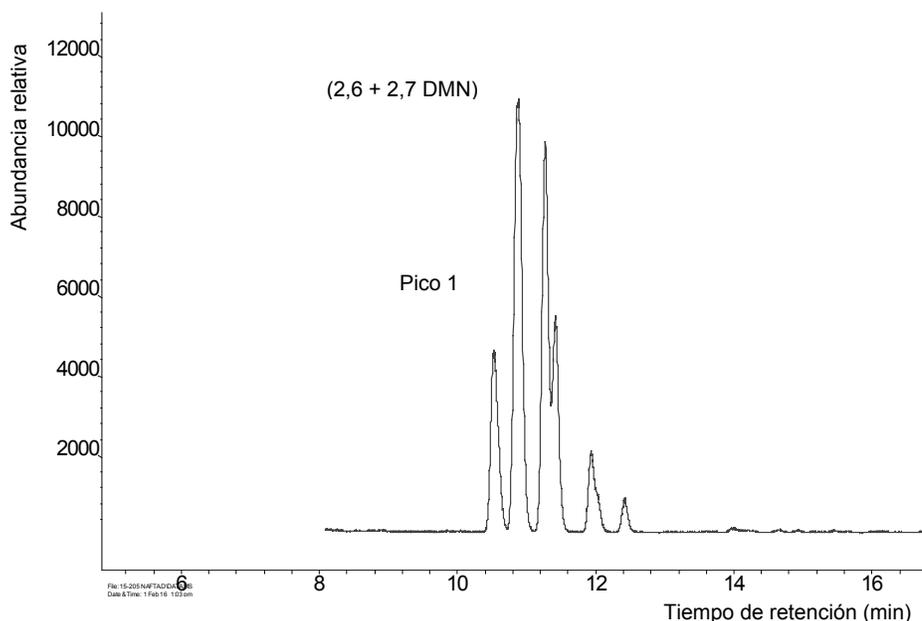


Figura 37. Fragmentograma de masa representativo del dimetilnaftaleno (ión m/z 156) donde se muestran los picos seleccionados para determinar la relación de áreas del compuesto. Mecla A-5.

La tabla 17 muestra la cantidad porcentual de solvente S-1 en las mezclas y la relación entre el área de los picos 1 y el pico correspondiente al 2,6 + 2,7 DMN. En dicha tabla se aprecia que la relación del área disminuye de forma proporcional a la cantidad porcentual de solvente en la mezcla.

Tabla 17. Cantidad porcentual de solvente en las mezclas y el área del pico correspondiente al compuesto dimetilnaftaleno (DMN) respecto a un pico seleccionado P-1.

Muestra	Tr.-1	AP.-1	Tr.-2,6+2,7 DMN	A (2,6+2,7DMN)	Ap.-1/ 2,6+2,7 DMN	%S-1
MJ-4	-	-	-	-	-	0
A-1	13,297	4.526.000	13,614	5.015.000	0,90	6
A-2	13,276	3.477.000	13,589	3.888.000	0,89	11
A-3	13,266	4.752.000	13,591	6.048.000	0,79	17
A-4	13,246	4.213.000	13,599	6.432.000	0,66	22
A-5	13,231	5.150.000	13,607	8.241.000	0,62	28
S-1	10,524	33.913.000	10,880	87.339.000	0,39	100

Donde: Tr.-1: Tiempo de retención para el pico-1.

Tr. 2,6+2,7 DMN: Tiempo de retención para el pico del compuesto 2,6+2,7 DMN.

Ap.-1: Área del pico -1.

A 2,6 + 2,7 DMN: Área del pico correspondiente al DMN.

A(1-5): Mezclas crudo-solvente S-1.

S-1: Solvente S-1.

Ap.-1/ A 2,6+2,7 DMN: Relación de áreas entre El pico 1 y el pico correspondiente a compuestos 2,6+2,7 DMN.

La figura 38, muestra la representación gráfica de la relación de área del pico correspondiente al compuestos (2,6 + 2,7 DMN) y el pico 1, para la mezcla A (crudo MJ-4 - solvente S1), en función de la cantidad porcentual del solvente S-1 en la dilución. En dicho figura se evidencia una tendencia lineal entre la relación de áreas del pico 1 y el pico correspondiente a compuestos 2,6 + 2,7 DMN vs. la cantidad porcentual del solvente S-1 en la mezcla A, la cual cumple con la ecuación $y = -0,0144x + 1,015$ y tiene un factor de linealidad $R^2 = 0,9351$. De acuerdo a estos resultados las relaciones de áreas seleccionadas entre esto picos, puede ser utilizada como una medida del porcentaje utilizado en una mezcla crudo solvente (o la cantidad porcentual de los componentes en una mezcla binaria) cuando éste se aplique como método de disminución de viscosidad en crudos pesados del área Junín de la FPO.

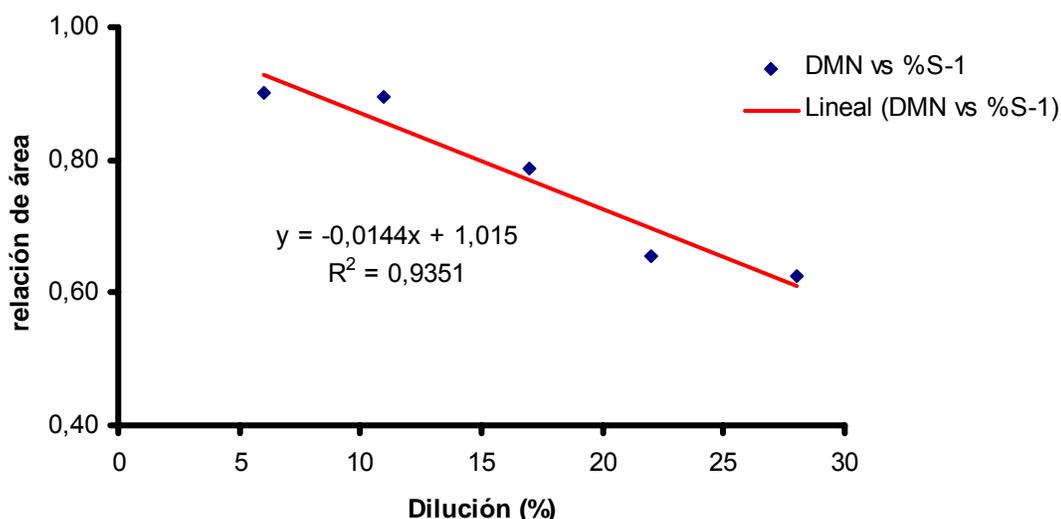


Figura-38. Gráfico de la relación de áreas Ap.-1/ A 2,6 + 2,7 DMN en función del porcentaje de dilución para la mezcla A

Con la finalidad de validar el modelo fue preparada una muestra problema con el solvente S-1 de concentración conocida (20%) e identificada como (A-6) para determinar el porcentaje de mezcla a través de la ecuación encontrada ($y = -0,0144x + 1,015$) para las mezclas del crudo MJ-4 con el solvente S-1. La tabla 17, muestra el porcentaje conocido de solvente S-1 en la mezcla problema A-6, la relación de área entre los picos seleccionados (pico 1 y el compuesto 2,6 + 2,7 DMN) y el porcentaje calculado de solvente S-1 en la mezcla utilizando la ecuación antes mencionada. En dicha tabla se evidencia que el porcentaje de solvente S-1 en la mezcla A-6 calculado es de 21,78%, mientras que el conocido es 20,0%.

De acuerdo con Kaufman *et al.* (1987), en estudios realizados con mezclas de crudos con varios componentes encontraron que una variación de 5 unidades porcentual en los resultados, es muy buena. Basados en esta referencia, los resultados obtenidos para la mezcla problema A-6 son muy buenos, porque la variación porcentual entre el valor conocido y el calculado es de 1,78%, con una desviación de 8,90%. Esto hace viable la utilización de este modelo como una herramienta para determinar los componentes en una mezcla binaria crudos – solvente, con propiedades similares a las del crudo MJ-4 y una nafta como solvente en pruebas de laboratorio.

Tabla 18, Cantidad porcentual de solvente S-1 conocido (C) y el calculado (D) en la muestra problema A-6 utilizando el modelo encontrado.

Muestra	Tr. P.-1	Ap.-1	Tr.	A	Ap.-1/	% Solvente	
			(2,6+2,7 DMN)	(2,6+2,7 DMN)	A (2,6+2,7 DMN)	C	D
A-6	10,943	5.077	11,133	7.239	0,701	20,00	21,78

La figura 39, muestra el fragmentograma de masa ion m/z 156, para la muestra problema A-6. En dicho fragmentograma se aprecian los picos utilizados para determinar el porcentaje de solvente S-1 en la mezcla problema A-6, el cual se realizó de la misma forma que para las mezclas A con porcentaje de solvente conocido.

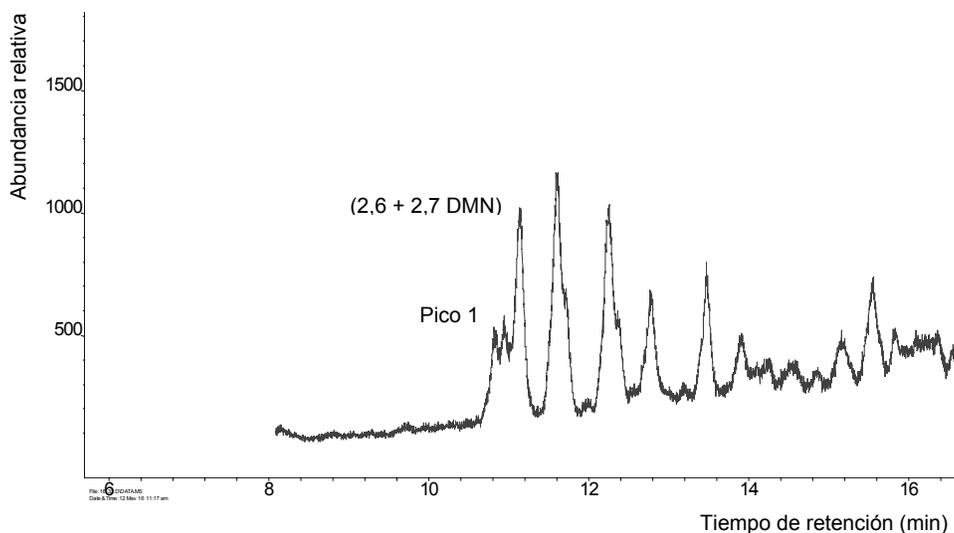


Figura 39. Fragmentograma de masa del el ión m/z 156 donde se muestran los picos seleccionados para determinar la relación de áreas que luego se utilizó en el calculo del porcentaje de solvente S-1 en la mezcla problema.

7.- CONCLUSIONES

1. Los crudos analizados pueden clasificarse como extrapesados, agrios de tipo aromático asfáltico y con un alto contenido de metales (V y Ni).
2. Según la relación vanadio, níquel las muestras pertenecen a una misma familia de crudos.
3. Los crudo analizados tienen un nivel de biodegradación menor o igual a 6. Según la escala de biodegradación de Peters y Moldowan (1993).
4. Los crudo MJ-1 y MJ-4 tienen un mayor grado de biodegradación que los crudos MJ-2, MJ-3 y MJ-5 según la escala de MANCO.
5. Las mezclas preparadas pueden considerarse estables, ya que el índice de inestabilidad coloidal determinado para las mismas está por debajo de 0,8.
6. Mediante técnicas geoquímicas se puede determinar la cantidad porcentual de solvente en una mezcla binaria (crudo-solvente).

8.- RECOMENDACIONES

1. Continuar realizando análisis de laboratorio al menos para el resto de los pozos del bloque Junín, con la finalidad de adquirir una mayor población de datos lo cual permitirá optimizar el sistema de simulación a nivel de laboratorio.
2. Expandir las pruebas en campo para evaluar y validar este sistema de simulación a nivel de producción, y así poder implementarlo como una técnica geoquímica para el control de la producción.

9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Álvarez, C. (2006). Introducción a los mecanismos de recuperación mejorada. Informe técnico INT- 2006. Gerencia técnica de esquemas de explotación. PDVSA Intevep. Los Teque, Venezuela.

Amaro, J. (2013). Estudio del efecto de nanopartículas, combinadas con el petróleo de combustión *in situ*, sobre un crudo pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco FPO. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, 170 p.

Allen, P. y Allen, J. (1990). Basin Analysis: Principles and applications. Blackwell Scientific Publication, Oxford. 454 p.

ASTM D 1552-08., 2008. Standard test method for sulfur in petroleum products (High-Temperature Method). ASTM internacional. 7p.

ASTM D4052-15.2015. Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital densimeter. ASTM International, 5p.

ASTM D 5442–93., 2008. Standard test method for analysis of petroleum waxes by gas chromatography. 2p.

Audemard, F.; Azpirtxga, I.; Baumann, P.; Isea, A.; Latreille, M. (1985) Marco Geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco. Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano, Caracas, Venezuela.

Bailey, N.; Jobson, A.; Rogers, M. (1973). Bacterial degradation of crude oils: Comparison of field and experimental. Chemical Geology, 11 (2): 203 – 221.

Barnes, H.; Hutton, J.; Walters F. K. (1991). An introduction to rheology, Ed. Elsevier Science. B.V, New York. 91 p.

Barrer, C. (1985). Origin, composition and properties of petroleum. En: Enhanced Oil Recovery Fundamentals and analyses. Vol. 17. Elsevier. 11-45.

Bao, J., y Zhu, C. (2009). The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin. Science in China serie D: Earth Science. Vol 52. Springer. 59-68.

Baumeister, A.; Da Silva, Y.; Giardinella, S. (2010). Situación a nivel de recursos humanos y materiales en los futuros proyectos para producir crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco. Anuales de la Universidad Metropolitana. Nueva Serie, 10 (2): 15 -50.

Blanc, P. y Connan, J. (1994). Preservation, degradation, and destruction of trapped oil. En: The petroleum system – From source to trap. AAPG Memoir 60, Magoon, L. y Dow, W. Tulsa, Oklahoma, 237– 247.

Brady, R.; Baker, A.; Beshry, M.; Brown, G. (2006). La importancia de petróleo pesado. Oilfield Review, 48: 38-59.

Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. En: Brooks, J., Welte, D. Advances in Petroleum Geochemistry (1). Academic Press, London, 299 -335.

Creek, J. y Schrader, M. (1985). East painter reservoir. An example of a compositional gradient from a gravitational field, SPE 14411. Annual technical conference and exhibition. Las Vegas, Nevada, 22 - 25.

De Ferrer, M. (2001). Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos, Editorial Astro Dala S.A. Maracaibo, Venezuela, 418 p.

Delfin, D.; Vasquez, D.; Zabala, A.; Camejo, W.; Sastoque, M.; Izarra, N.; Navarro, G. y Delgado, S. (2009). Prueba piloto de la tecnología MIS realizada en el campo Morichal. Informe Técnico PDVSA Intevep. INT-2009. Los Teques, Venezuela, 163p.

Emersonprocess, Exploración y producción. Recuperación mejorada de crudo. Disponible en: <http://www2.emersonprocess.com/es-es/brands/micromotin/industries/oil-and-gas/upstream-production/enhanced-oil-recovery/pages/index.aspx>. 462p. Consultada enero 2015.

Escobar, M., (2008). Fundamentos de la geoquímica del petróleo. Asociación Latino Americana de Geoquímica Orgánica (ALAGO). Curso pre congreso. Porlamar, 129 p.

Evans, C.; Roger, M.; Bailey, N. (1971). Evolution and alteration of petroleum in westem Canada. Chemical Geology, 8: 147-170.

Fondonorma 2044:2007. Norma Venezolana. Determinación de elementos en crudos y productos afines por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado y/o espectrometría de absorción atómica con llama. Primera revisión, 31p.

Flores, J.; Fuentes, D.; Rivera, J. (2012). El futuro de la producción de aceite en México: Recuperación avanzada y mejorada EOR. Edición Comisión Nacional de Hidrocarburos. Ciudad de México. México.124 p.

Hunt, J. (1996). Petroleum geochemistry and geology, W.H. Freeman, 2da edition. San Francisco. 743 p.

Kaufman, R.; Ahmed, A.; Hemphins, W. (1987). , IPA – Foundation sixteenth annual research convention proceeding. 247-267p.

Kaufman, R.; Ahmed, A.; Elsinger, R. (1990). GCSSEPM – Foundation nineth annual research conference proceeding. 282p.

Larter, S.; Huang, H.; Adams, J.; Bennett, B.; Snowdon, LI. (2012). A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 45: 66-76.

Li, X.; Sun, W.; Wu, G.; He, L.; Li, H.; Sui, H. (2011). Ionic liquid enhanced solvent extraction for bitumen recovery from oil sands. *Energy and Fuels*, 25 (11): 5224 – 5231.

Lira-Galeana C.; Firoozabadi A.; y Prausnitz J. (1994). Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs: Application to continuous thermodynamics: *Fluid Phase Equilibria*, 102 (2): 120 - 149.

López, L., Lo Mónaco, S. (2010). Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V*, 25(2) 41-50.

López, L. (2014). Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using diferent biodegradation scales. *Organic Geochemistry*, 66: 60-69.

Marín, J. (2002). Metodología para estimar presión mínima de miscibilidad mediante una ecuación de estado. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Metropolitana. Caracas, Venezuela. 206 p.

Martínez, A. (1987). The Orinoco Oil Belt, Venezuela. *Journal of Petroleum Geology*, 10 (2): 125-135.

Mendoza, W. (2009). Faja Petrolífera del Orinoco. La comunidad petrolera. Facultad de Ingeniería, UCV. Disponible en: <http://yacimientos-de-gas-condensado.lacomunidadpetrolera.com/2009/04/faja-petrolifera-del-orinoco.html>. Consultada enero 2015.

Milner, C.; Rogers M.; Evans C. (1977). Petroleum transformations in reservoirs. *Journal Geochemistry Exploration*, 7: 132 -153.

Miranda, C. (2006). Tratamiento aquatermolítico a fondo de pozo como método de recuperación mejorada de crudos pesados y extrapesados (cp/xp). Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, 210 p.

Mujica, Y. (1995). Evaluación del crudo merey. SPE, PDVSA-INTEVEP, S.A., Los Teques, Venezuela. 60p.

Norma Covenin 886-82., 1982. Petróleo crudo y sus derivados. Determinación de asfaltenos por precipitación con *n*-heptano. 1^{era} Revisión. 15p.

Norma PDVSA AE02266,99. (1999). Determinación del contenido de saturados, aromáticos y resinas en una muestra de maltenos mediante HPLC. 10p.

Orr, W., (1990). Geochemistry of sulphur in fossil fuel. ACS Symposium series, 429: 2-9.

Palmer S. (1984). Effect of water washing on C₁₅⁺ hydrocarbons fraction of crude oils from northwest Palawan, Phillipines. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68: 137- 149.

Pathak, V.; Babadagli, T y Edmunds, N. (2010). Hot solvent injection for heavy oil/bitumen recovery: An experimental investigation. Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference. Alberta, Canada. CSUG/SPE 137440: 19 -21.

Peters, K. y Moldowan, J. (1993). The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliff, NJ. Prentice Hall. 476 p.

Peters, K.; Clifford, W. y Moldowan, J. (2005). The biomarker guide. 2da edición, Press Syndicate of the University, Cambridge. Vol. 2. 1155 p.

Pitts, P. (2009). Quick Guide to Venezuela's Faja. Editores, Latin Petroleum, C.A., Caracas, Venezuela, 23 p.

Polikar M. (2005). Optimal solvent and well geometry for production of heavy oil by cyclic solvent injection. Canadian International Petroleum Conference. Alberta, Canada, 194 p.

Posada C.; Rangel, A.; Rodríguez, P.; Pérez, L.; Gaviria, R. (2001). Tecnología del futuro. Geoquímica de yacimientos de la Formación Caballos en el campo Orito. Putumayo. Colombia. C.T & F Ciencia, Tecnología y Futuro, 2. (2) 105-124.

Pratz, M. (1987). Procesos térmicos de extracción de petróleo. SPE, PDVSA-INTEVEP, S.A., Los Teques, Venezuela. (traducción). 67p.

Rangel, E. (2012). El futuro de la producción de aceite en México: Recuperación mejorada y avanzada IOR EOR. Editorial, Comisión Nacional de Hidrocarburos. México, 120 p.

Reyes, F.; Daza, C.; Ro, H. (2012). Determinación de las fracciones SARA de asfaltos colombianos envejecidos al medio ambiente empleando cromatografía líquida en columna. *Revista de la Escuela de Ingeniería de Antioquia*, 17: 47-56.

Suárez, D. (2012). Evolución del agua de producción de los campos Cabrutica y Petrocedeño como fluido de base de inyección de surfactantes en procesos de estimulación y recuperación mejorada de petróleo. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad de los Andes, 87 p.

Teixeira, J. (2011). Factibilidad técnica de la inyección de solvente para un crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, 113 p.

Thompson, K. (1987). Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. *Organic Geochemistry*, 11: 573 - 590.

Thomas, S. (2008). Enhanced oil recovery – An Overview PERL Canada Ltd., Canada Oil & Gas. *Science and Technology*, 63 (1): 9-19.

Tissot B. P. y Welte D.H., (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag Edition. New York, 669 pp.

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

Waples D. (1981). *Organic Geochemistry for exploration geologist*: Minneapolis, Burges Publishing Company, 153 p.

Wehner, H., (1973). Crude oil chemistry and its relation to oil migration history of the Lower Saxony Basin. En: *Advances in Organic Geochemistry*, 409-421.

Wenger, L.; Davis, C.; Isaksen, G. (2002). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 5: 375-383.

Yen A.; Yin Y.; Asomaning S. 2001. Evaluating asphaltene inhibitors: Laboratory tests and field studies. En: Paper SPE-65376-MS, Society of petroleum engineers, SPE International symposium on oilfield chemistry. Houston, Texas.

ANEXOS

1. Anexos A. Normas y equipos utilizados en la realización de los análisis.

NORMA ASTM D4052-15. Determinación de la gravedad API en las muestras analizadas.

Metodología.

-Introducir aproximadamente de 1 a 2 mL de muestra en el capilar para medición del equipo que debe estar limpio y seco, usando una jeringa adecuada.

-Asegurarse que el tubo está lleno completamente con la muestra, que no hay burbujas de gas presente.

-La muestra tiene que estar homogénea y libre de burbujas de gas.

-Comprobar la integridad del llenado de la muestra mediante un método óptico o físico para verificar la ausencia de burbujas de gas.

-Si se detectan burbujas de gas, vacíe el capilar y vuélvalo a llenar de muestra, y verifique nuevamente que no hay burbujas de gas presente.

-La presencia de burbujas de aire en el capilar podría afectar a las mediciones del medición.

-Una vez cumplidas las condiciones anteriores proceder realizar las mediciones.

El equipo mostrará en la pantalla una lectura constante de cuatro cifras significativas correspondientes a: la densidad, densidad relativa o gravedad API, y cinco cifras significativas para la temperatura, lo que indica que el equilibrio de temperatura se ha alcanzado.

-Anotar los valores de densidad, gravedad relativa, gravedad API y de temperatura, o ambos, según sea el requerimiento. Para los equipos que pueden imprimir los resultados de la pantalla, la salida de impresión se puede utilizar para cumplir con los requisitos de registro.

Norma PDVSA-Intevep en proceso de certificación. Determinación de la viscosidad cinemática en las muestras analizadas.

Metodología.

- Colocar la celda de medición en el equipo, la cápsula para muestra.
- Cargar las condiciones de operación (temperatura = 45°C, puntos tomados = 10, número de medidas por puntos = 10, tiempo de la medida = 10 s, velocidad de corte = 10 1/s) en el equipo y calibrar con aire.
- Colocar la muestra en la capsula hasta la marca de enrase.
- Colocar la capsula con la muestra en el horno del equipo.
- Introducir la celda de medición en la muestra y esperar que se establezca la temperatura.
- Comenzar la medición.

Norma ASTM D1552-08, Determinación de la concentración de azufre en las muestras analizadas.

Metodología.

- Pesar aproximadamente de 1 a 2 mg de muestra en una celda de estaño.
- Introducirla en el horno del equipo a una temperatura de 1350°C bajo atmosfera de oxígeno puro. En estas condiciones todo el azufre presente en la materia orgánica pasa a formar dióxido de azufre (SO₂) y el resto de los productos de la combustión fueron adsorbidos al pasar a través de varios filtros. Finalmente el SO₂ fue detectado por un detector infrarrojo acoplado al equipo, y la señal resultante fue transformada para dar una medida directa del porcentaje de azufre presente en la muestra. La exactitud de la medida fue controlada mediante la medición de una muestra de referencia. Adicionalmente se realizaron réplicas de las muestras para hacer un seguimiento de la reproducibilidad del método.

Norma Fondonorma 2044:2007, determinación de vanadio y níquel.

Metodología.

- Lavar cuidadosamente el crisol de zirconio o cuarzo con una solución de ácido nítrico y agua 1:10. Llenar el crisol con solución acida hasta cubrir la mitad.
- Tapar el crisol y calentar en una plancha hasta ebullición.
- Desechar la solución ácida en exceso.
- Enjuagar con abundante agua desionizada y secar a 600°C por 5 minutos.
- Pesar entre 5 a 50 g de muestra en el crisol de zirconio o de cuarzo.
- Para determinar vanadio o níquel, agrega una cantidad de ácido p-toluen sulfónico o ácido dodecil benceno sulfónico (APTS o ADBS) equivalente al 10% del peso de la muestra.
- Calentar ligeramente la mezcla en una plancha de calentamiento y agitar suavemente hasta homogeneizar la muestra y el reactivo.
- Calentar suavemente con un mechero los lados del crisol, hasta que la muestra entre en combustión, evitar salpicaduras por sobrecalentamiento.
- Cuando la combustión se atenúe, continuar el calentamiento con el mechero.
- Al finalizar la combustión, se debe calentar el crisol por su base y en forma continua hasta que vuelva a comenzar la emisión de vapores y hasta que cese totalmente la combustión.
- Introducir el crisol tapado con un vidrio de reloj en la mufla a 600°C por un tiempo de 2 a 4 horas o hasta observar un residuo claro o ligeramente pardo.
- Destapar parcialmente el crisol para permitir la calcinación de los productos.
- En caso de observarse la presencia de puntos negros o residuos oscuros, sacar el crisol tapado de la mufla a la campana y dejar enfriar.
- Humedecer el residuo nuevamente con la solución de ácido nítrico.
- Calentar a sequedad en una plancha e introducir nuevamente el crisol medio tapado a la mufla por tiempo aproximado de 1 hora.
- Retirar cuidadosamente el crisol tapado de la mufla, dejar enfriar en la campana.
- Luego agregar 1 mL de ácido nítrico concentrado y aproximadamente 5 mL de agua desionizada.

- Tapar el crisol nuevamente con el vidrio de reloj y calentar sobre la plancha para mantener un reflujo suave hasta disolución del residuo.
 - Si el residuo no se disuelve completamente, agregar hasta 0,5 mL de ácido clorhídrico concentrado.
 - Dejar enfriar el crisol, y lavar cuidadosamente las paredes internas del crisol y la tapa con agua desionizada, cuidadosamente para no perder ningún material o solución.
 - Trasvasar cuidadosamente la solución a un balón aforado de 25 mL y enrasar con agua desionizada.
 - La solución obtenida y homogeneizada debe ser preferiblemente conservada en recipientes de vidrio, previamente limpio.
- Antes de realizar cualquier medición el equipo debe ser calibrado utilizando por lo menos 4 soluciones patrones de 100 ppm del analito a determinar, preparados de soluciones patrones de 1000 ppm.
- Una vez realizada la calibración se procede con las determinaciones de la siguiente manera.
- Diluir la muestra en el intervalo de calibración del equipo.
 - Aspirar la solución de la muestra por el puerto de inyección y registrar el valor de la señal obtenida o de concentración.

Resultados.

La concentración de cada elemento se calcular según la siguiente ecuación. Y se reportan en un formato de laboratorio.

$$M = \frac{C_x V_x F}{P}$$

Donde:

M: Concentración del elemento en la muestra en microgramos por gramo (ppm).

C: Concentración del elemento en la solución de la muestra aspirada en microgramos por mililitro (ppm).

V: Volumen de solución de la muestra (25 mL) en mililitros (mL).

F: Factor de dilución (igual al volumen de solución de muestra diluida en mililitros dividido entre la alícuota tomada en mililitro).

P: Peso de la muestra en gramos (g).

Norma Covenin N° 886-82. Desasfaltenación o precipitación de asfáltenos.

Metodología.

-Se basa en añadir un exceso de *n*-alcano de bajo peso molecular, que haga precipitar los asfaltenos y de este modo separarlo de las demás fracciones del crudo (Reyes *et al.*, 2012).

-Pesar 1,0 g de muestra limpia de crudo previamente deshidratada, luego se agregar *n*-heptano (40 mL/g), dejar reposar por 8 horas, filtrar en papel de filtro número 40, Marca *Whatman*TM 125 x 100 ciclos, colectando el filtrado en un balón de 250 ml, fue rotaevaporado en un equipo Marca *Heidoph* a una temperatura de 40 °C y 150 mbar de vacío para separar el solvente de los maltenos, por último los maltenos se colocaron en un vial de 20 mL y fue dejado en la campana por 24h, para eliminar restos de solventes de los maltenos.

Los asfaltenos retenidos en el papel de filtro, se lavan con *n*-heptano en un sistema soxhlet, para eliminar restos de maltenos, se dejan en la campana por 4h para secarlos, se colocan nuevamente en un sistema soxhlet con diclorometano para extraer los asfaltenos del papel de filtro, se rotaevaporan, se colocan en un vial de 20 mL previamente pesado, se dejan en la campana por 12 horas para evaporar el solvente y finalmente se obtienen los asfaltenos por diferencia de peso.

Norma PDVSA AE-0266,99. Determinación de la composición SARA por cromatografía líquida en columna (HPLC).

Metodología.

-Pesar 100 mg de maltenos en un vial de 20 mL, diluir con *n*-hexano grado analítico, inyectar al equipo en el HPLC, marca *Agilent Technologies*, Modelo 1200, con dos detectores, uno para índice de refracción y otro para luz ultra violeta, con una columna externa de vidrio, Marca *Omnifit* (longitud 1,0 m,

diámetro interno 1,0 cm) y otra de 20 cm de largo e igual diámetro interno como pre-columna, ambas rellenas con silica gel 60, (0,063 a 0,200 mm), utilizando *n*-hexano grado analítico como fase móvil.

Separación SARA.

-En la separación, primero eluyen los hidrocarburos saturados en un tiempo de 11 min, a un flujo 9,0 mL/min en dirección continua, luego los hidrocarburos aromáticos en dirección contraria en un tiempo de 35 min, durante todo el análisis se utilizó *n*-hexano como fase móvil, finalmente se retira la precolumna con las resinas y se eluyen con una mezcla de diclorometano-metanol-acetona (80:10:10), se rotaevaporan todas las fracciones (HC. saturados, HC aromáticos y resinas), en un rotaevaporador marca Büchi, a 200 mbar de vacío y en baño de maría a 40 °C, todas las fracciones se trasvasan a un vial de 2 mL, pesados anteriormente, se dejan en campana, y finalmente se pesan nuevamente se reportan los resultados en porcentajes masa/masa.

Norma ASTM D5442,93. Separación de *n*-parafinas por cromatografía de gases C₁₅⁺.

Metodología.

-Tomar una alícuota de hidrocarburos saturados, diluir con diclorometano en un vial de 1 mL, sellar, colocar en el carrusel para muestras y comenzar la corrida en un cromatógrafo Marca *Hewlett Packard*, Modelo 6890, con una columna Marca *J&W HP-1* (longitud 12 m, diámetro interno 0,200 mm diámetro de la película de relleno 0,330 µm y un detector FID donde se detecta la señal de los iones) a una rampa de calentamiento de 5 °C/min para un tiempo total de análisis de 1h y un flujo de gas de arrastre (helio) de 5 mL/min.

Determinación de biomarcadores saturados.

Metodología.

-Toma una alícuota medida de hidrocarburos saturados con una micropipeta graduada, diluir con diclorometano en un vial de 1mL y tapar.

-Colocar en el porta muestra del cromatógrafo de gases marca *Hewlett Packard*, Modelo 6890N, con una columna marca *J&W DB-1* ms de fase estacionaria dimetilpolisiloxano ms con las siguiente especificaciones (longitud 30 m, diámetro interno 0,320 mm y diámetro de la película de relleno 1,00 μm) acoplado a un espectrómetro de masa (CG-EM) marca *Agilent Technologies*, Modelo 5975B, donde la mezcla de compuestos es separada y llevada hasta la fuente de ionización utilizando un flujo de 1mL/min de Helio como gas de arrastre. La señal producida por los iones es detectada según su relación masa/carga y finalmente se registra en una computadora. Con esta técnica de análisis se determinaron los siguientes iones: m/z 177, 191, 217, 218.

Determinación de biomarcadores y marcadores aromáticos.

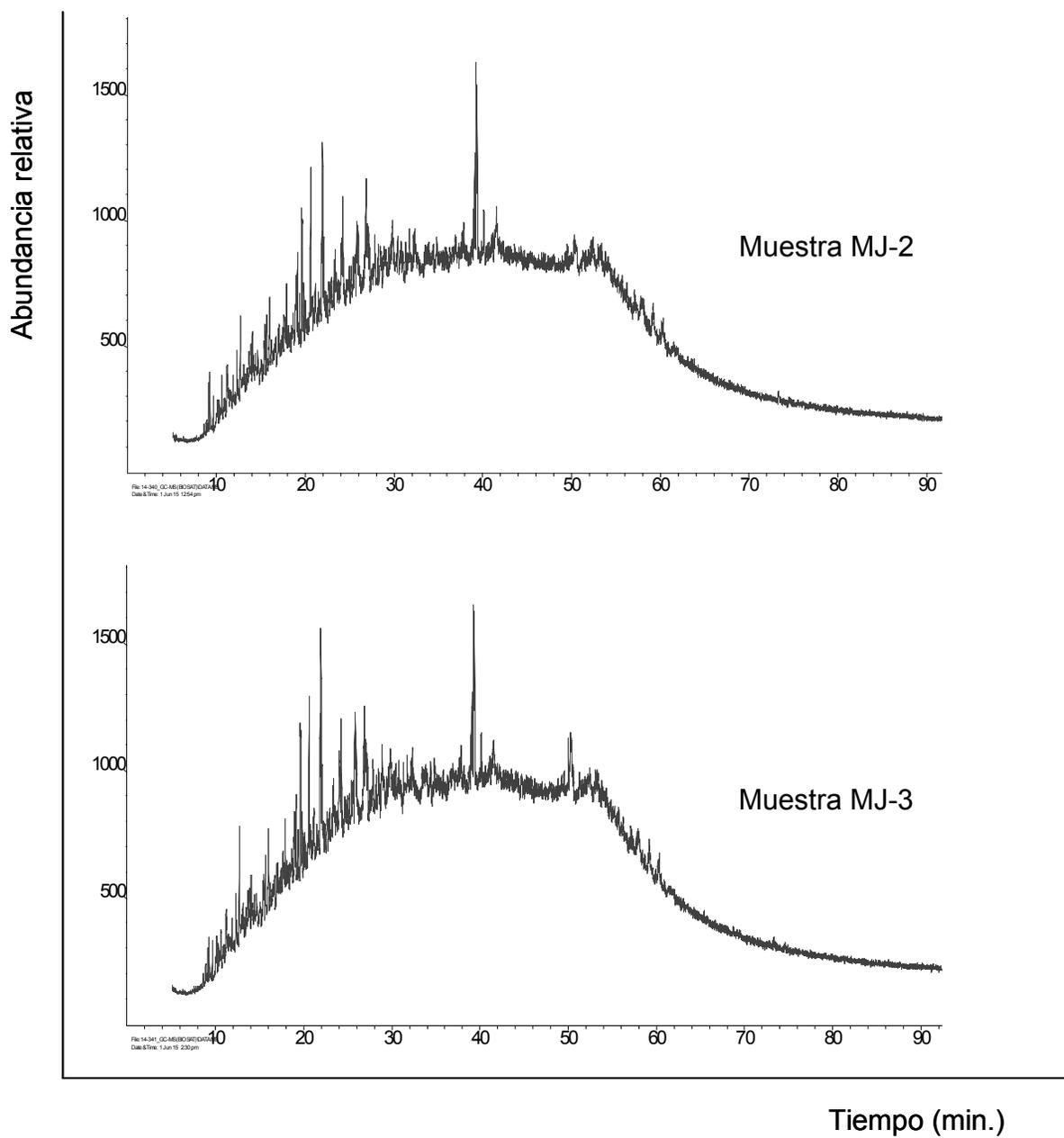
Metodología.

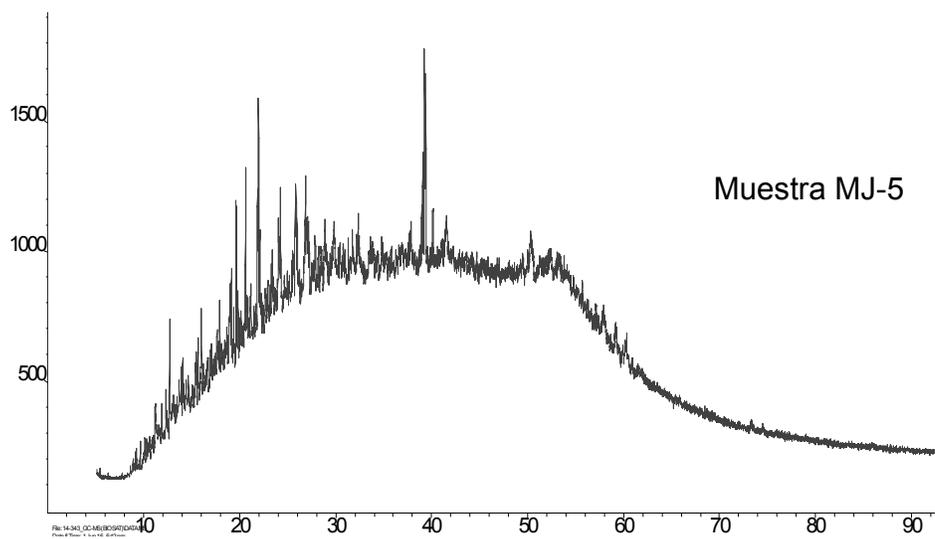
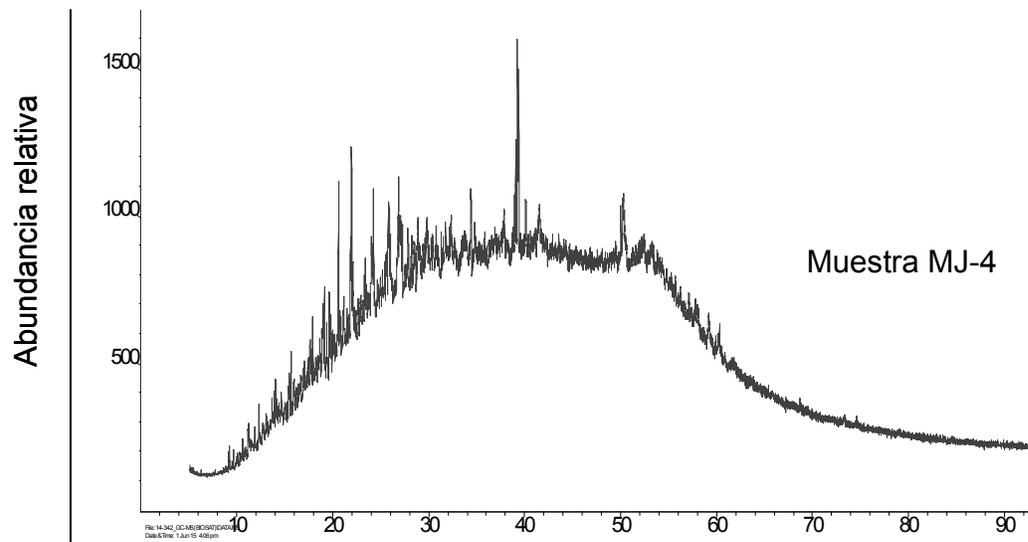
-Toma una alícuota medida de hidrocarburos aromáticos con una micropipeta graduada, diluir con diclorometano en un vial de 1mL y tapar.

-Colocar en el porta muestra del cromatógrafo de gases *Agilent technologies*, Modelo 7890A, con una columna Marca *J & W DB-5* ms de fase estacionaria 5-fenil metilpolisiloxano con las siguientes especificaciones (longitud 60 m, diámetro interno 0,250 mm diámetro de la película de relleno 0,250 μm) acoplado a un espectrómetro de masa (CG-EM) marca *Agilent Technologies*, Modelo 5975B, donde la mezcla de compuestos es separada y llevada hasta la fuente de ionización utilizando un flujo de 1mL/min de Helio como gas de arrastre. La señal producida por los iones es detectada según su relación masa/carga y finalmente se registra en una computadora. Con esta técnica de análisis se determinaron los siguientes iones: para los biomarcadores aromáticos m/z 231 y 253, para los marcadores aromáticos m/z 105, 128, 142, 156, 170, 178, 192, 206, 184 y 198.

Anexos B.

Cromatogramas de los hidrocarburos saturados C_{15}^+ . Para las muestras de crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.

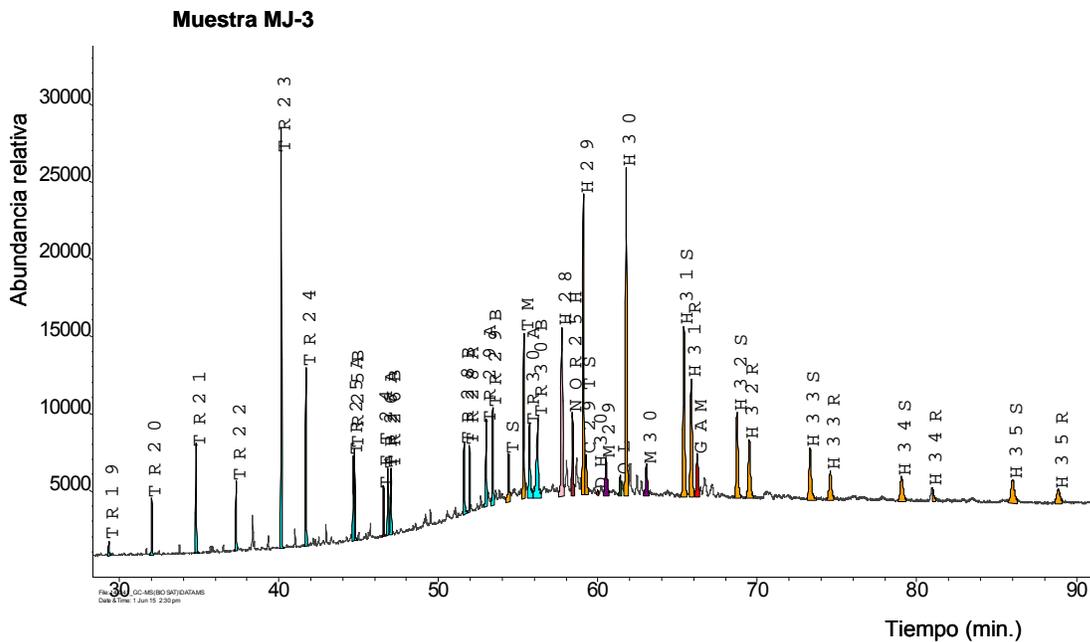
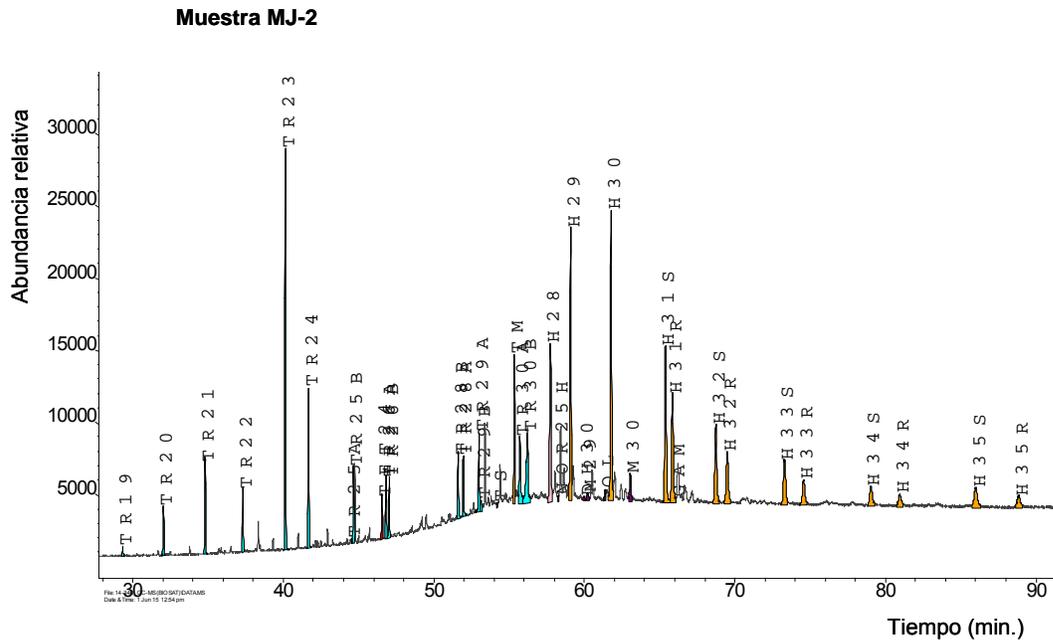


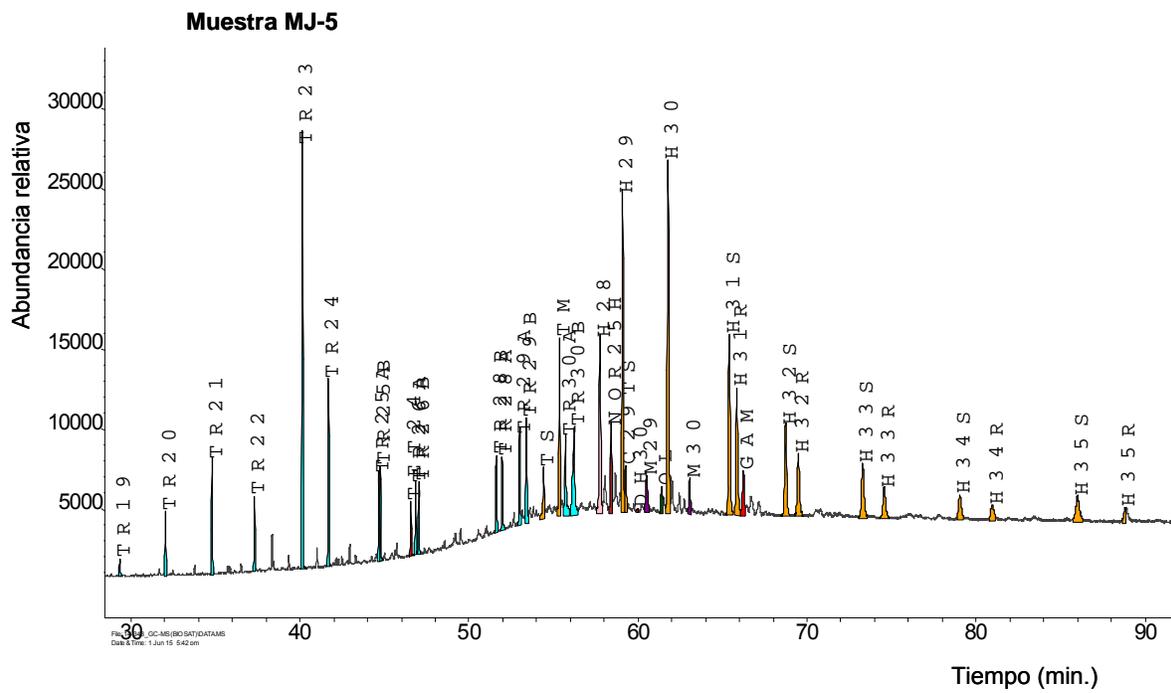
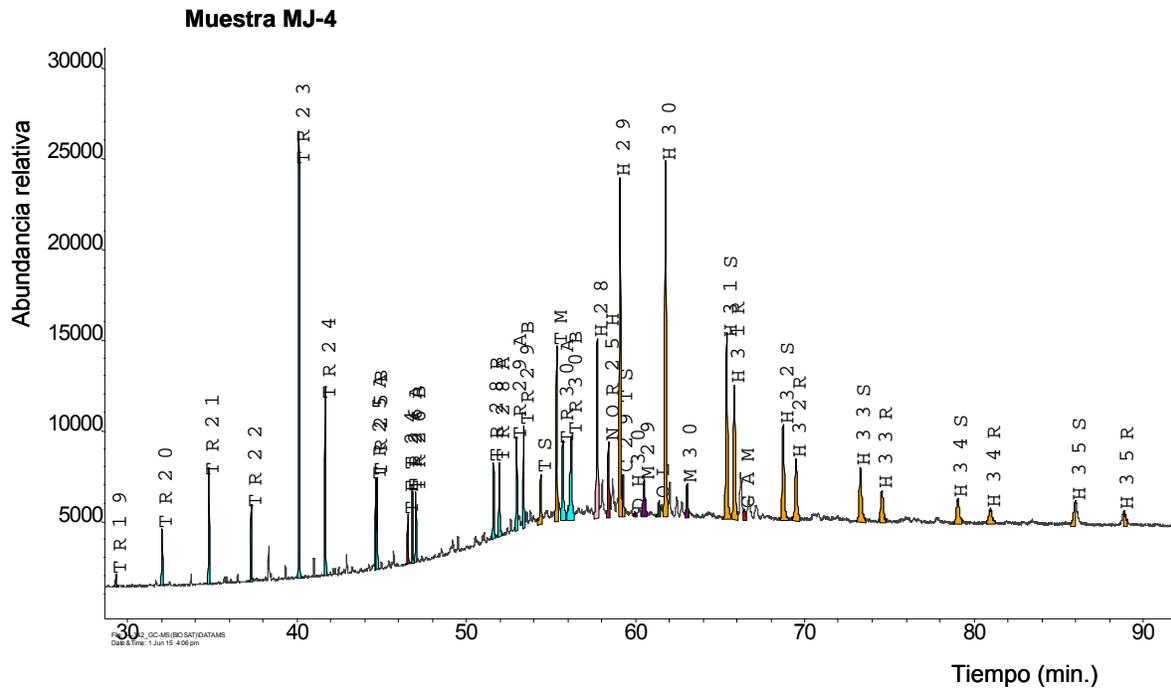


Tiempo (min.)

Anexos C.

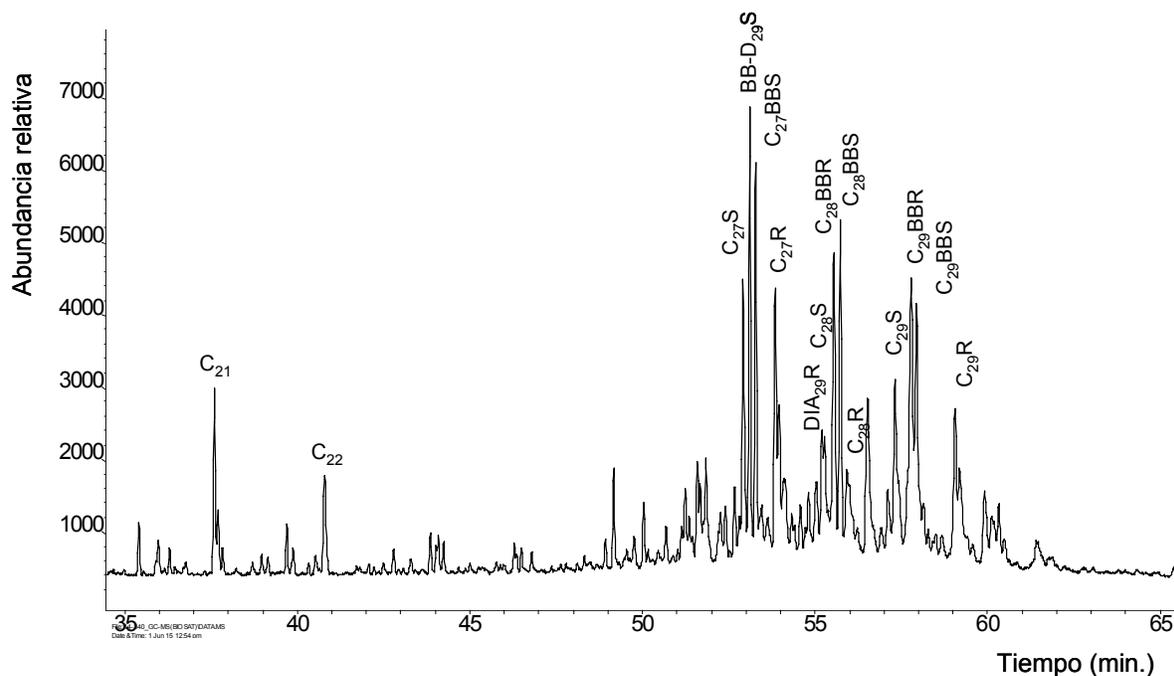
Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos saturados, ión m/z 191. Para las muestras de crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.



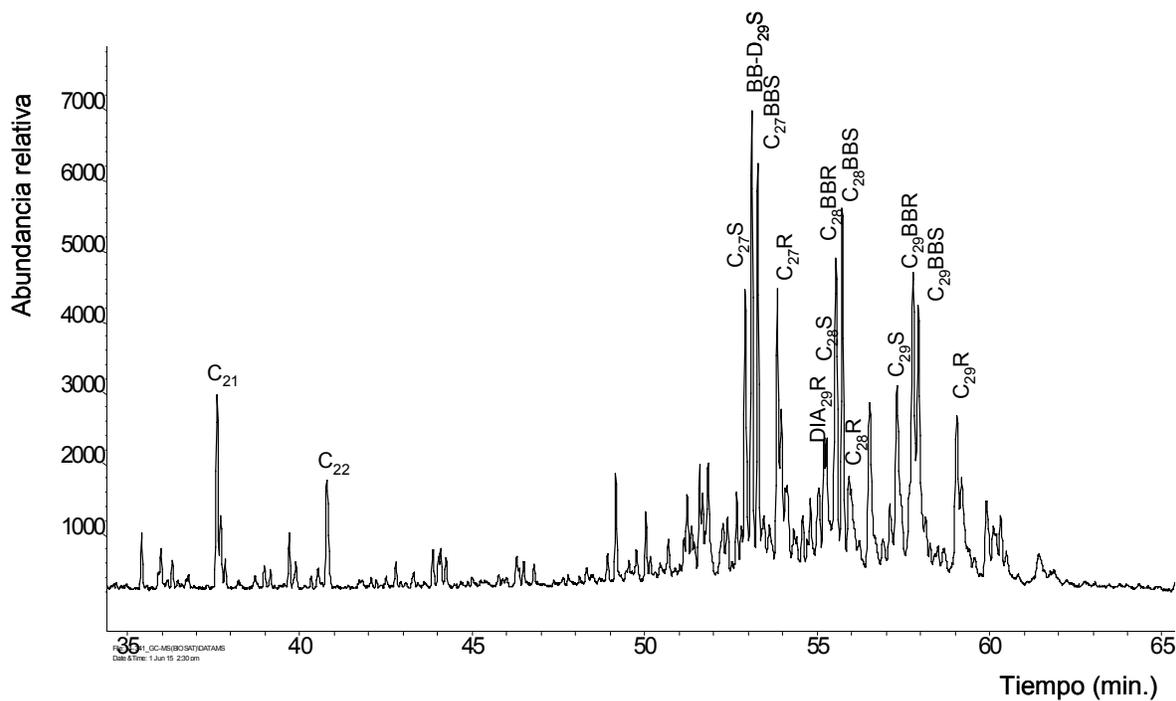


Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos saturados, ión m/z 217. Para las muestras de crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.

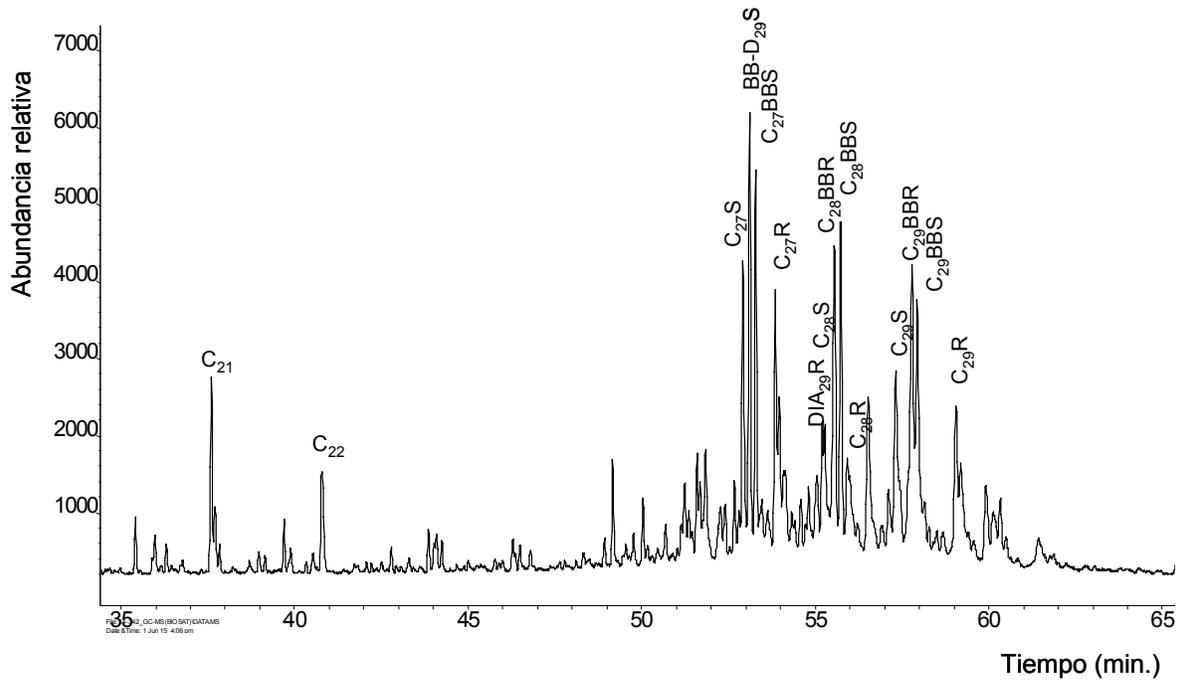
Muestra MJ-2



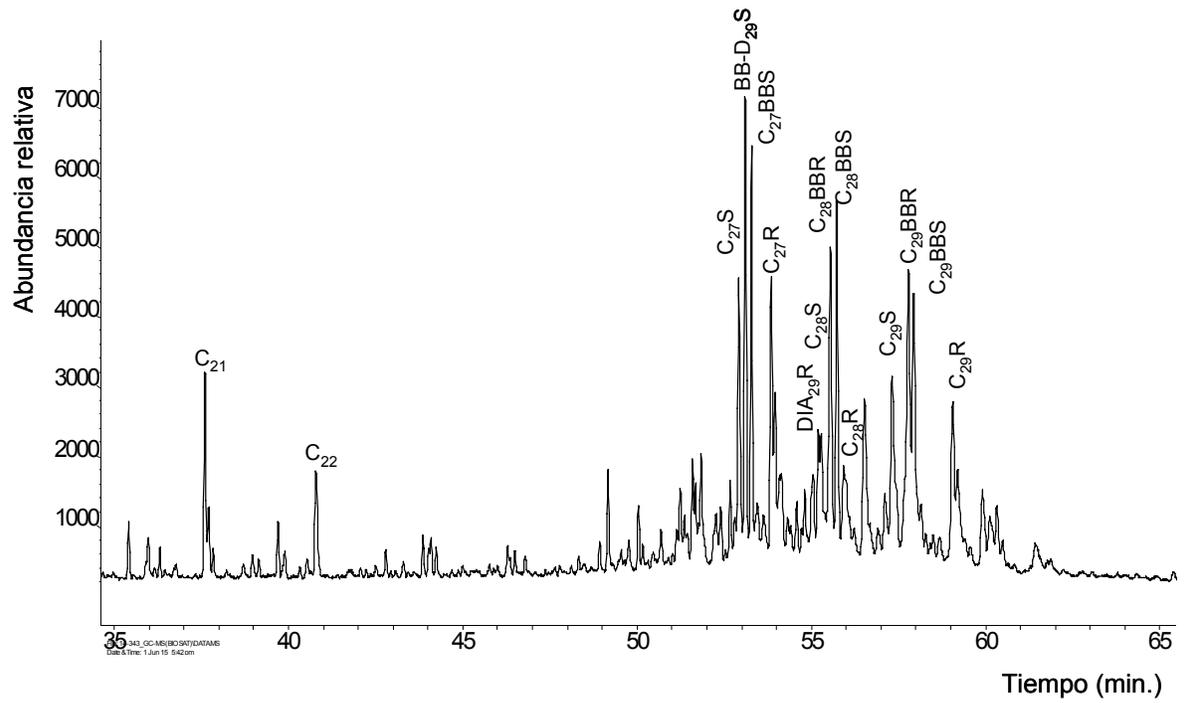
Muestra MJ-3



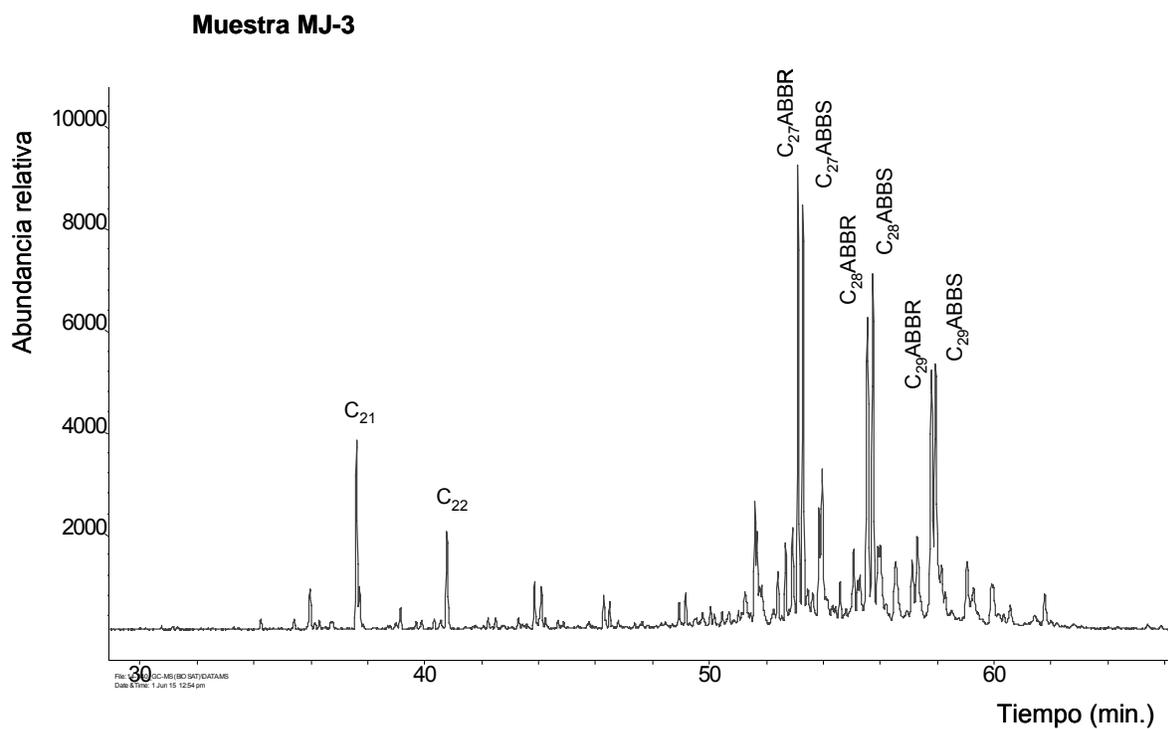
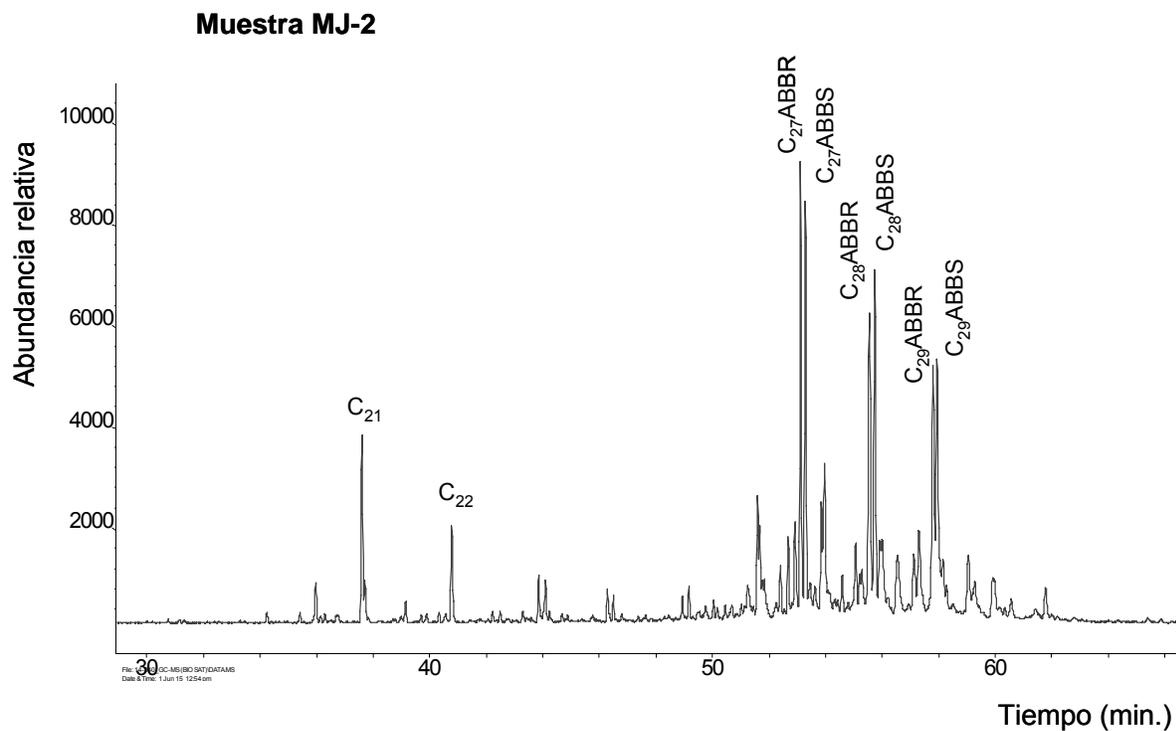
Muestra MJ-4



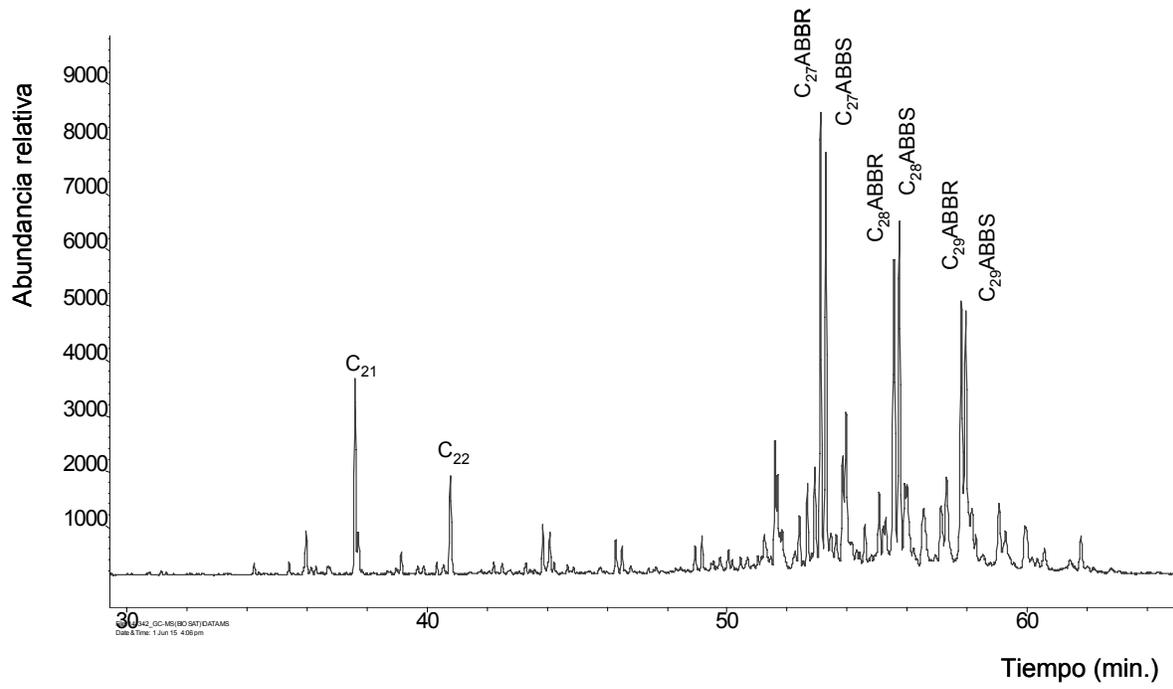
Muestra MJ-5



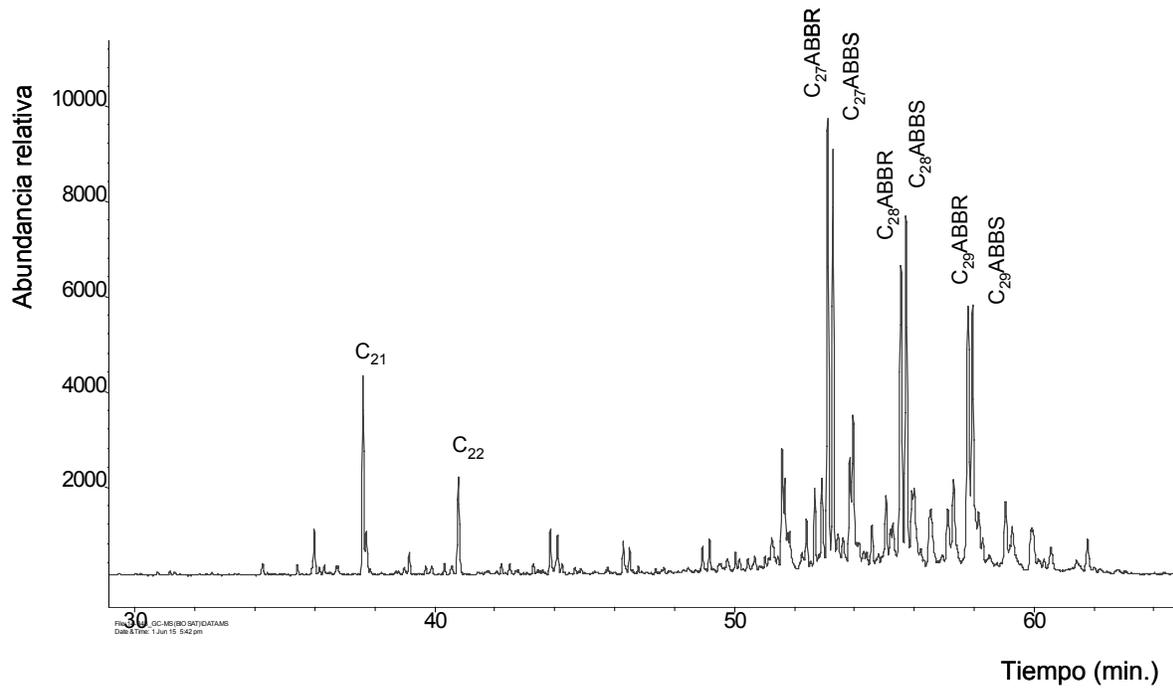
Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos saturados, ión m/z 218. Para las muestras de crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.



Muestra MJ-4

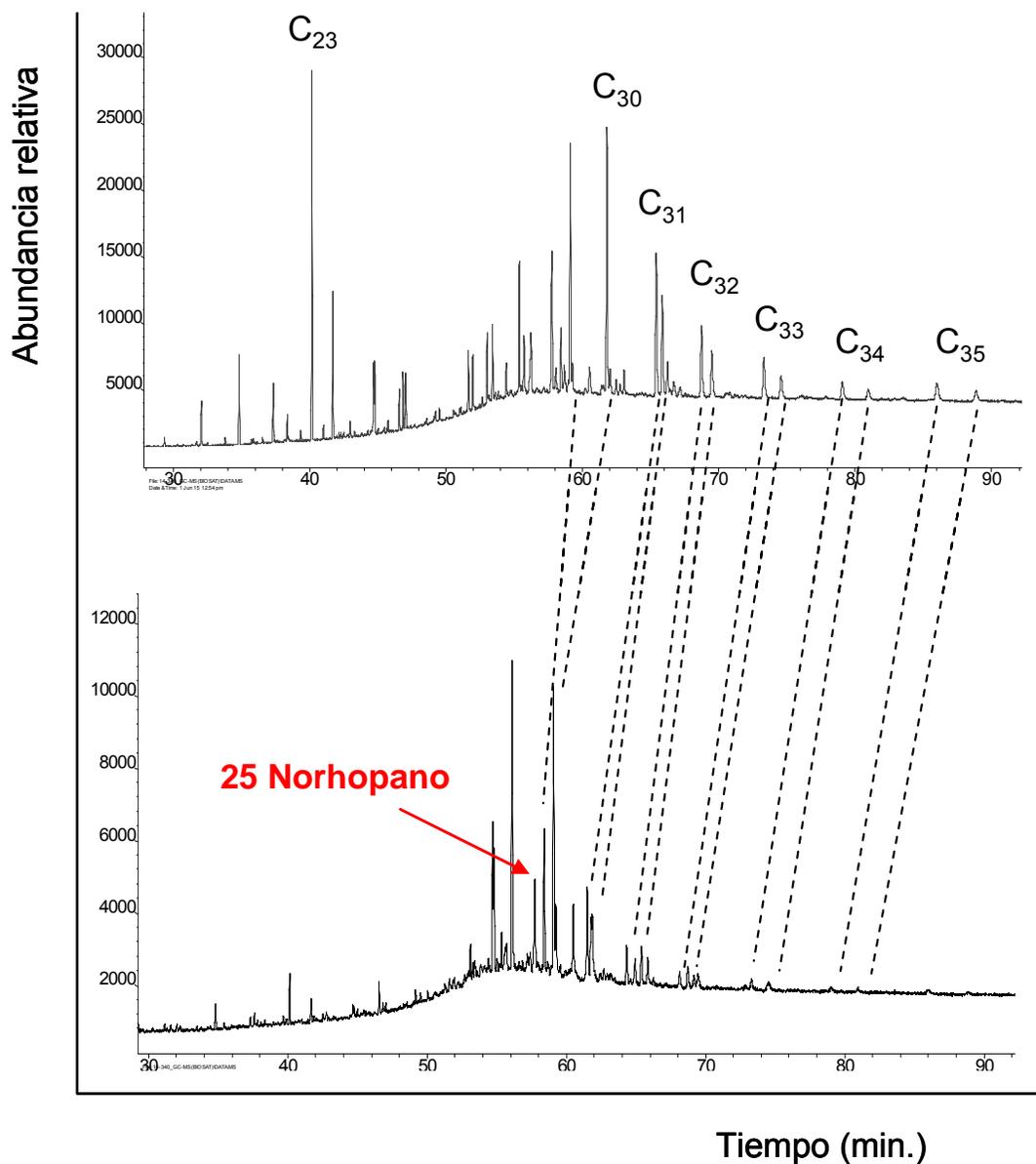


Muestra MJ-5

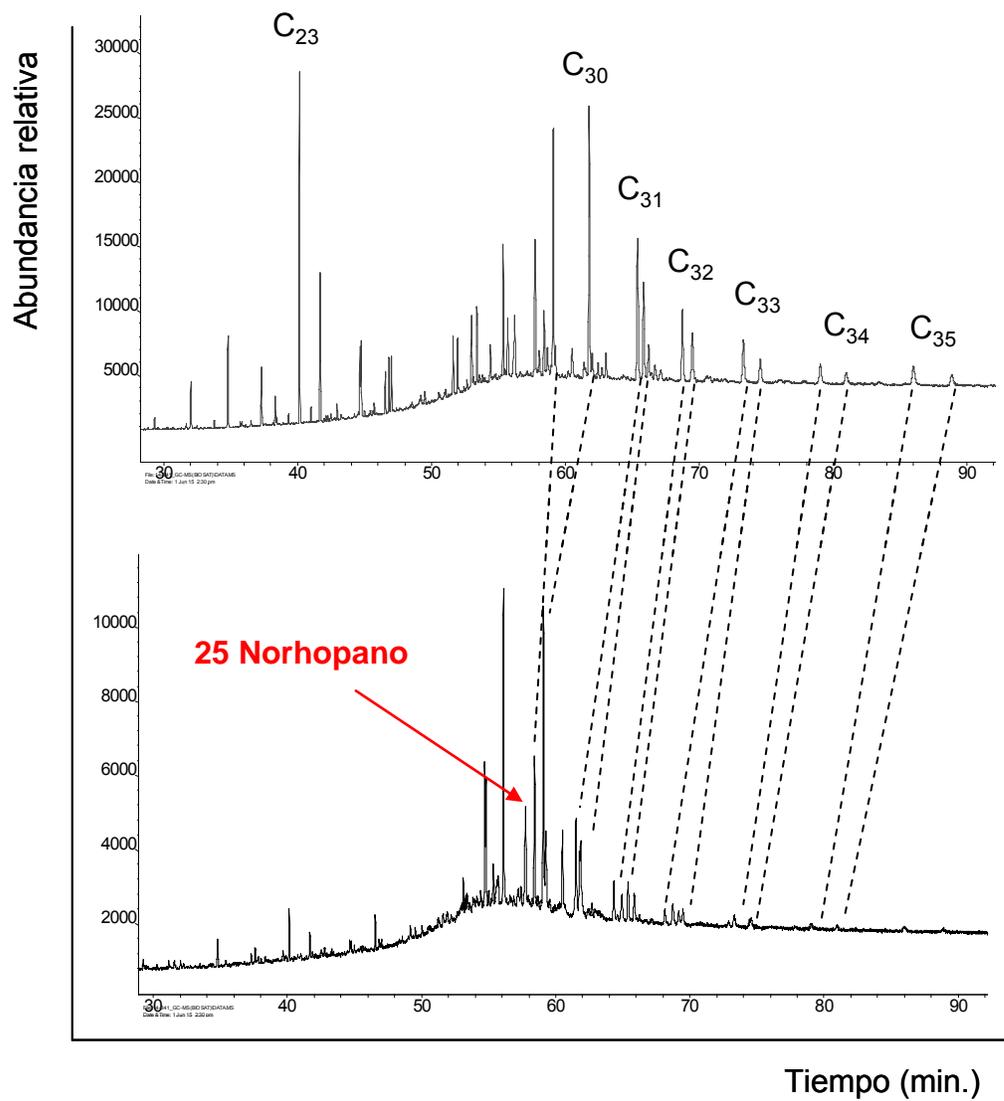


Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos saturados, ión m/z 191-177. Para las de crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.

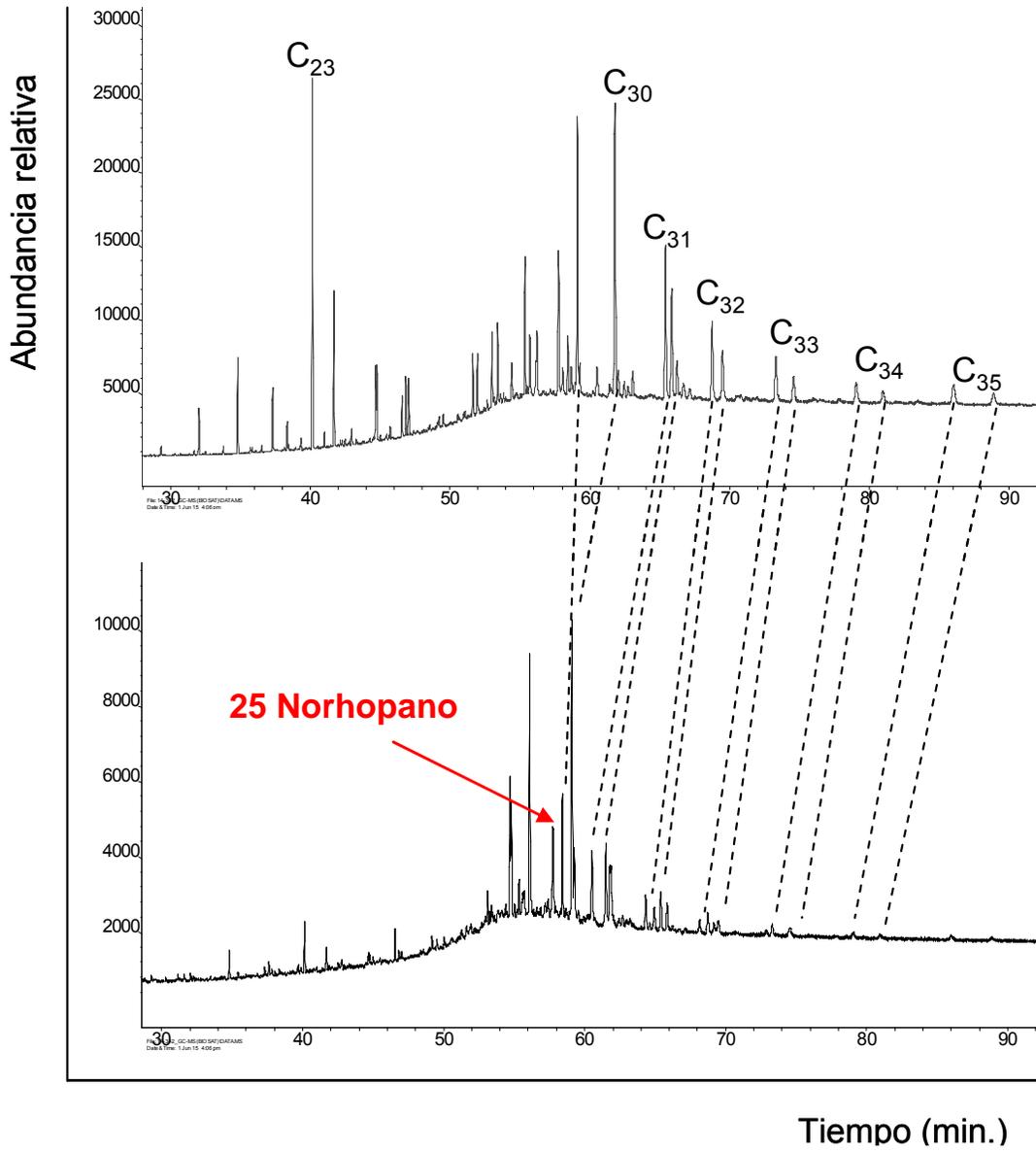
Muestra MJ-2



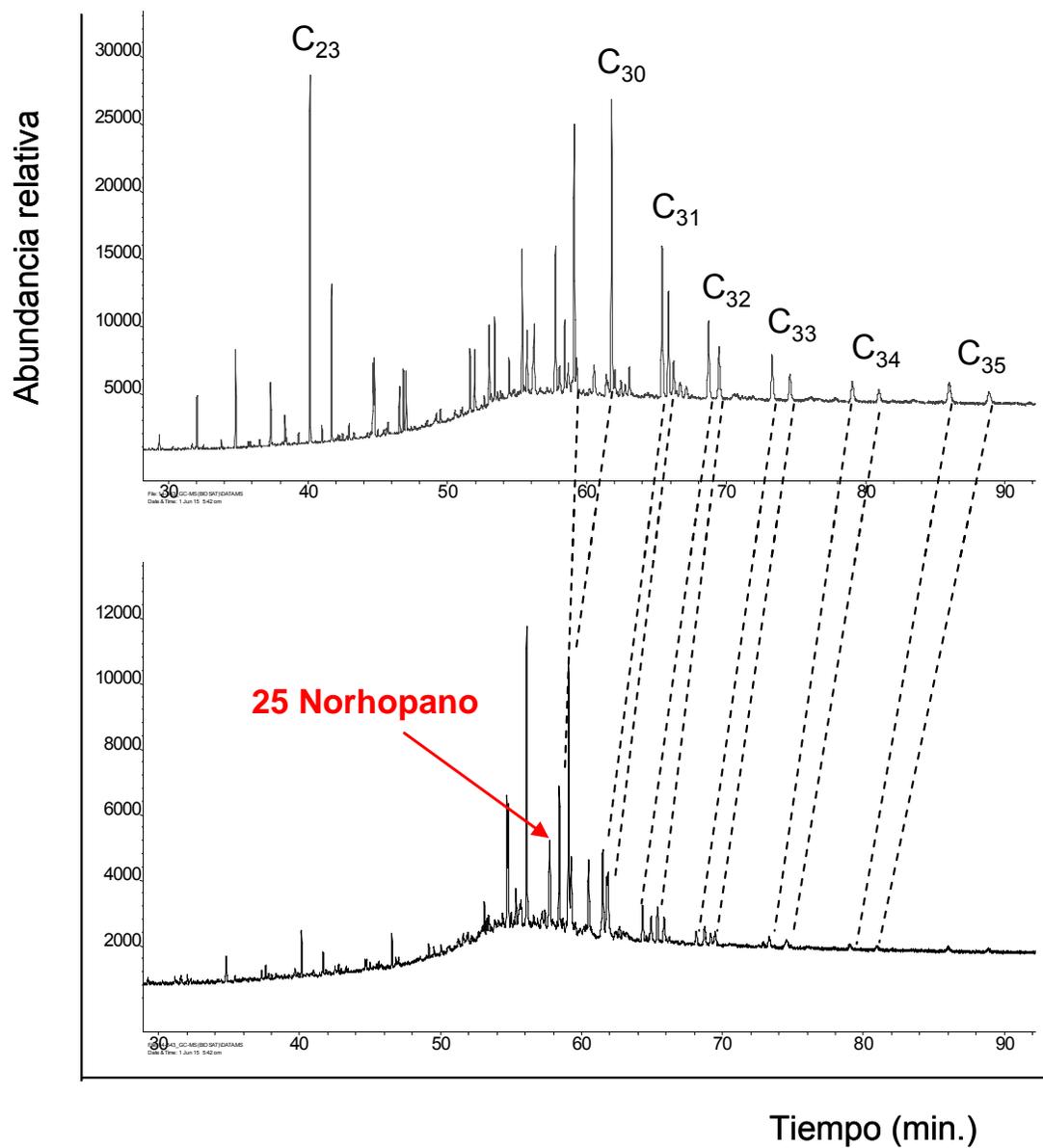
Muestra MJ-3



Muestra MJ-4

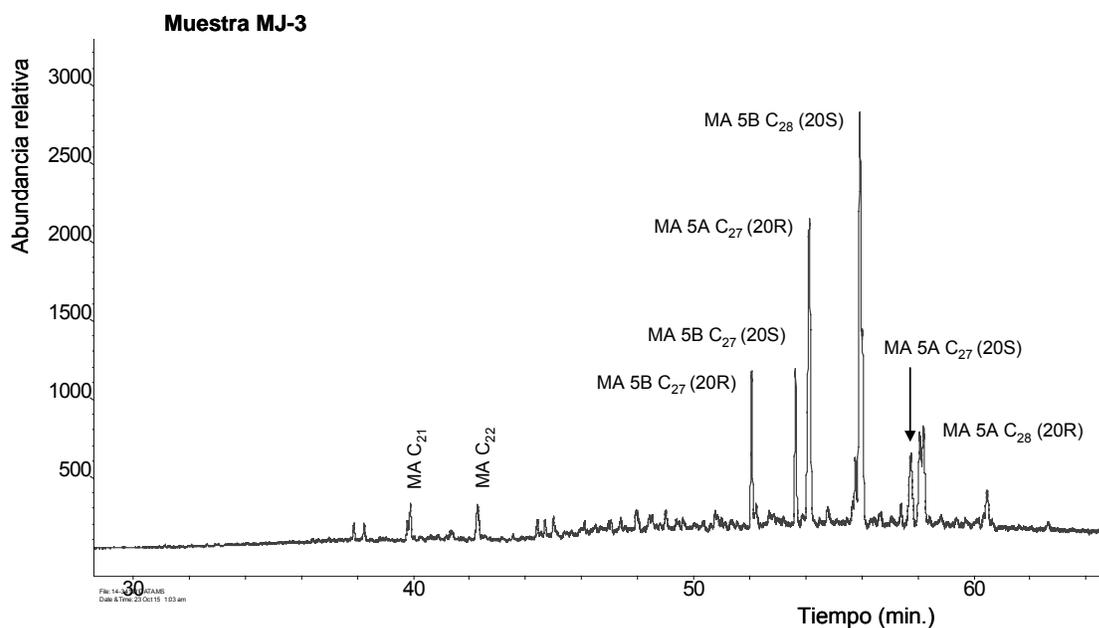
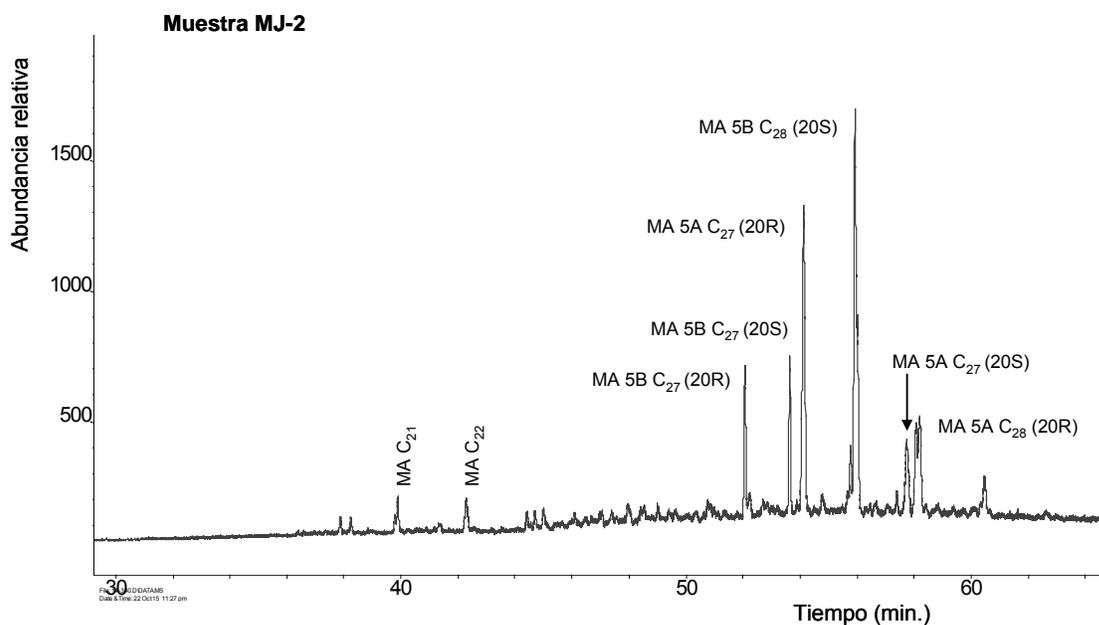


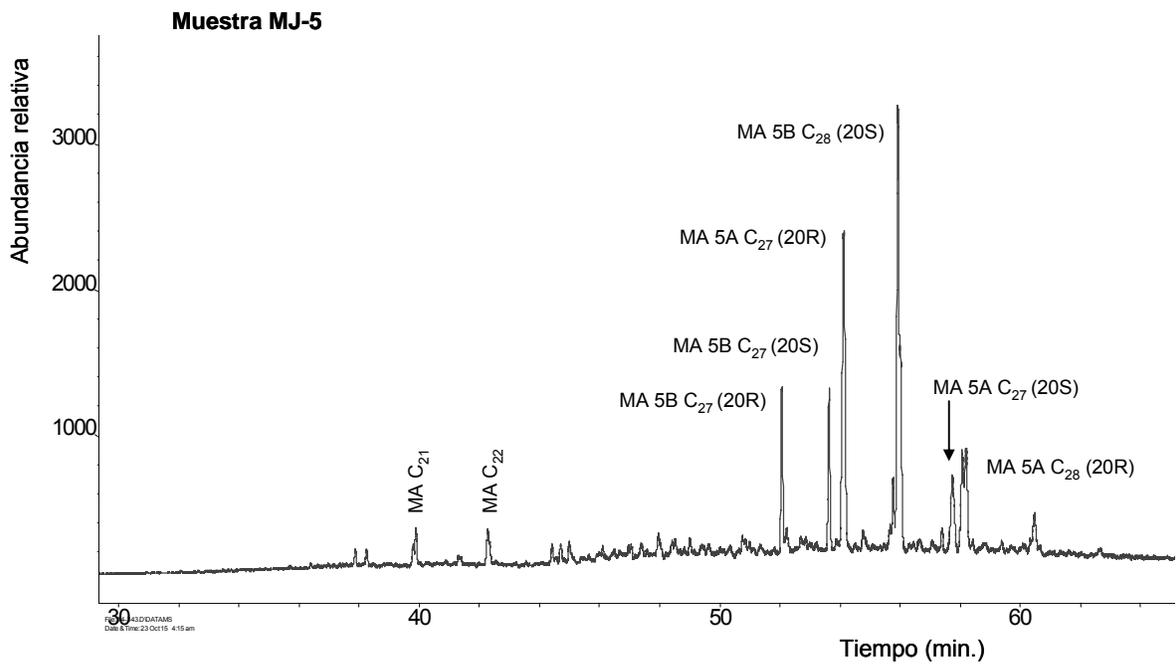
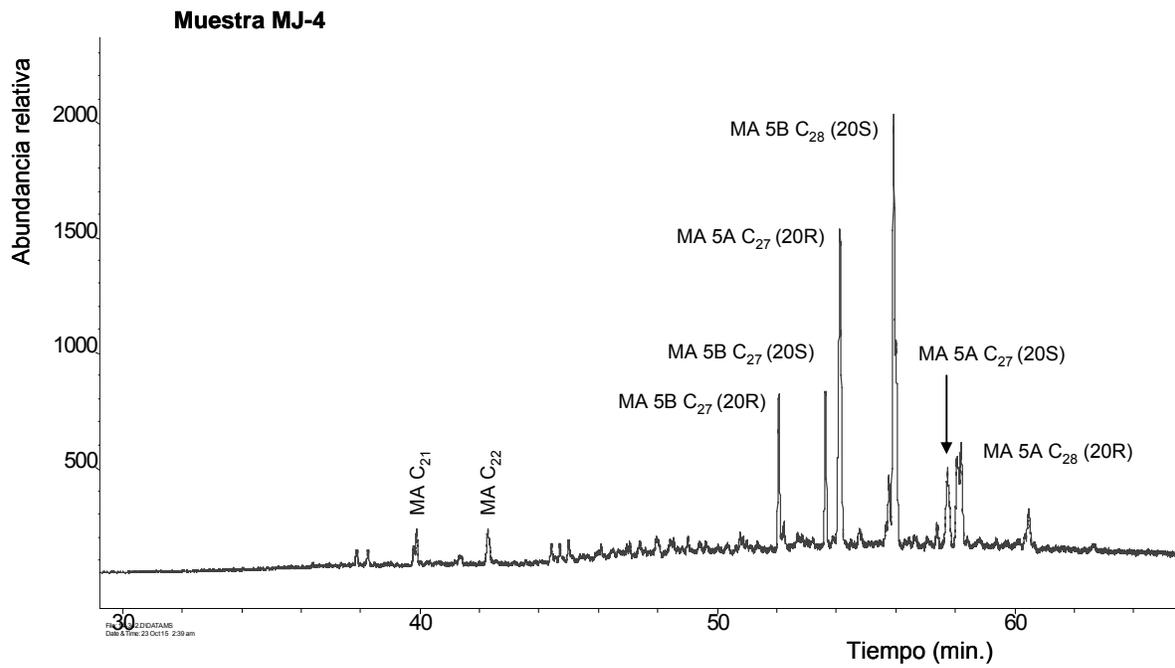
Muestra MJ-5



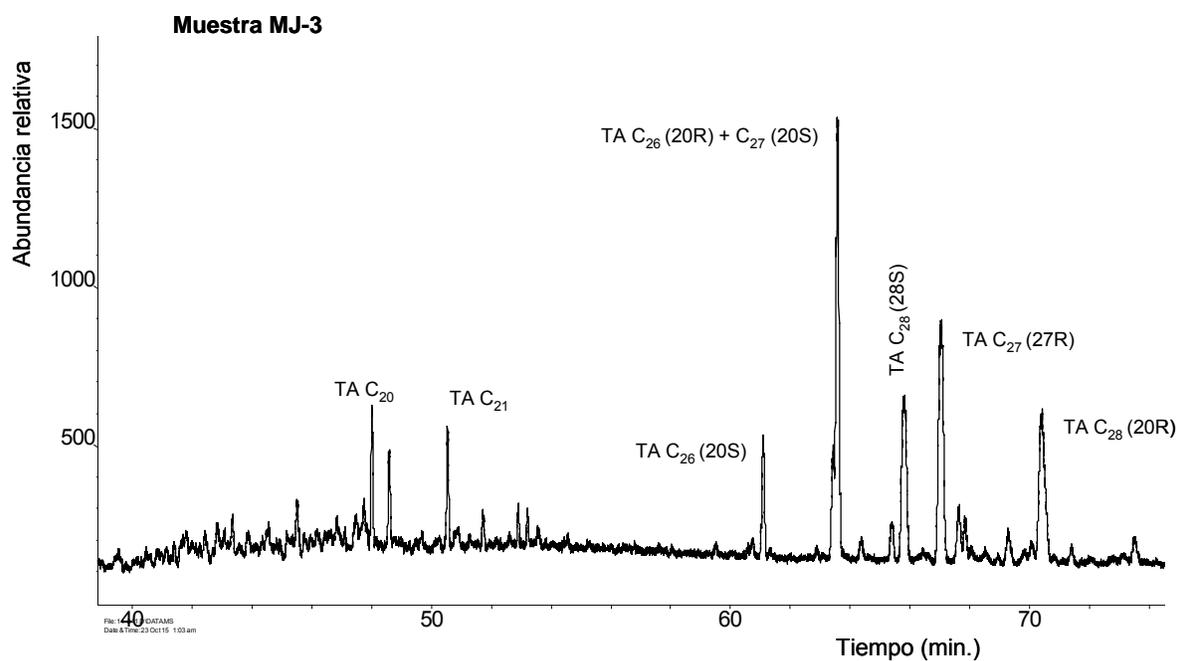
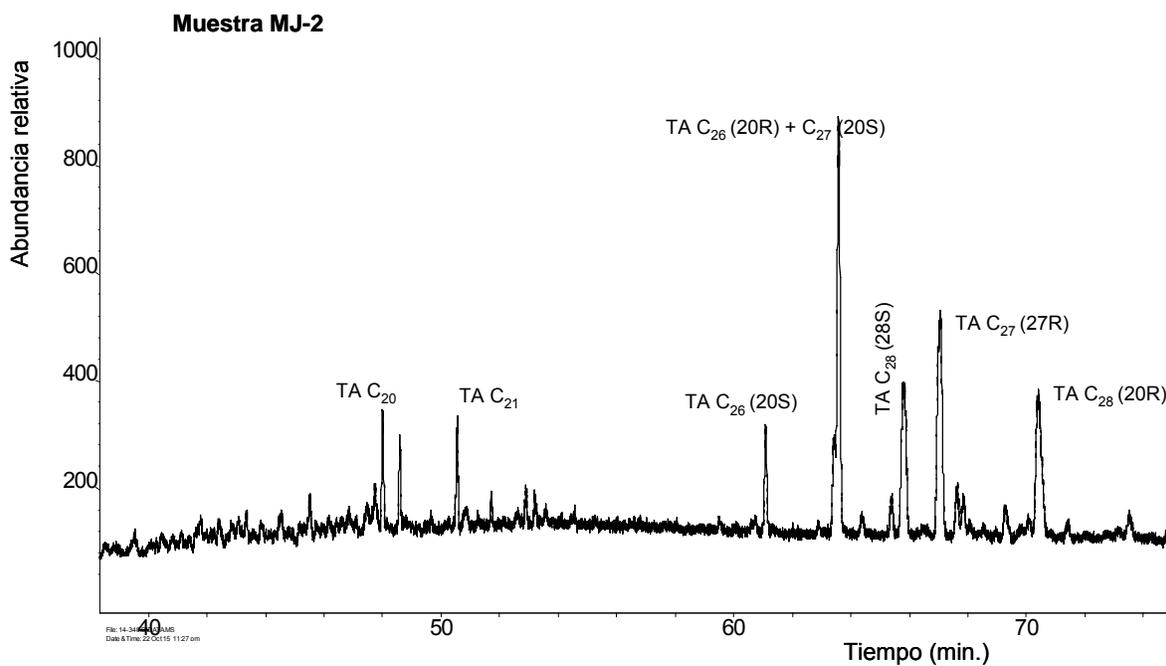
Anexos D.

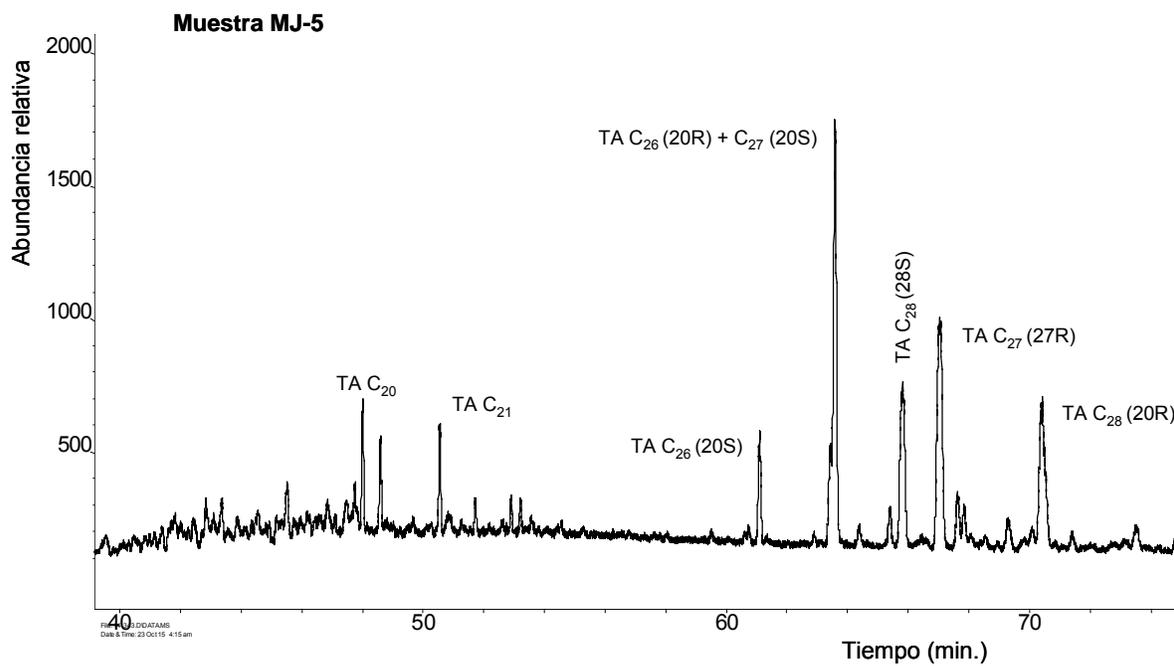
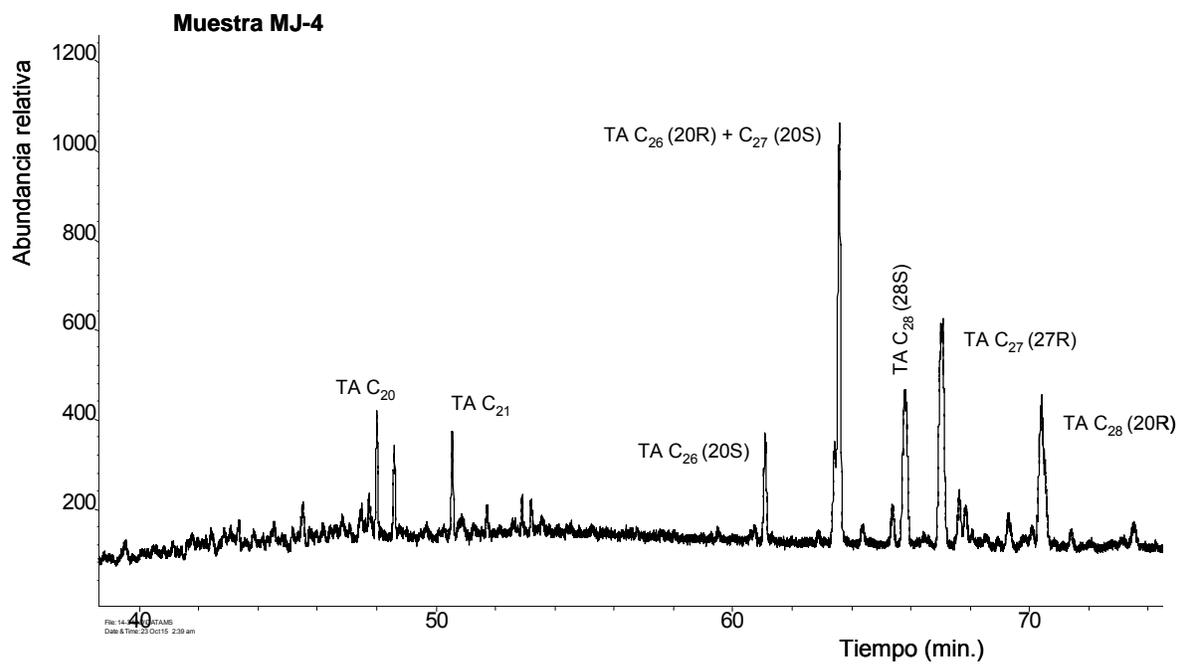
Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos aromáticos, esteranos monoaromáticos ión m/z 253. Para los crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.





Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos aromáticos, esteranos trioarómicos ión m/z 231. Para los crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.

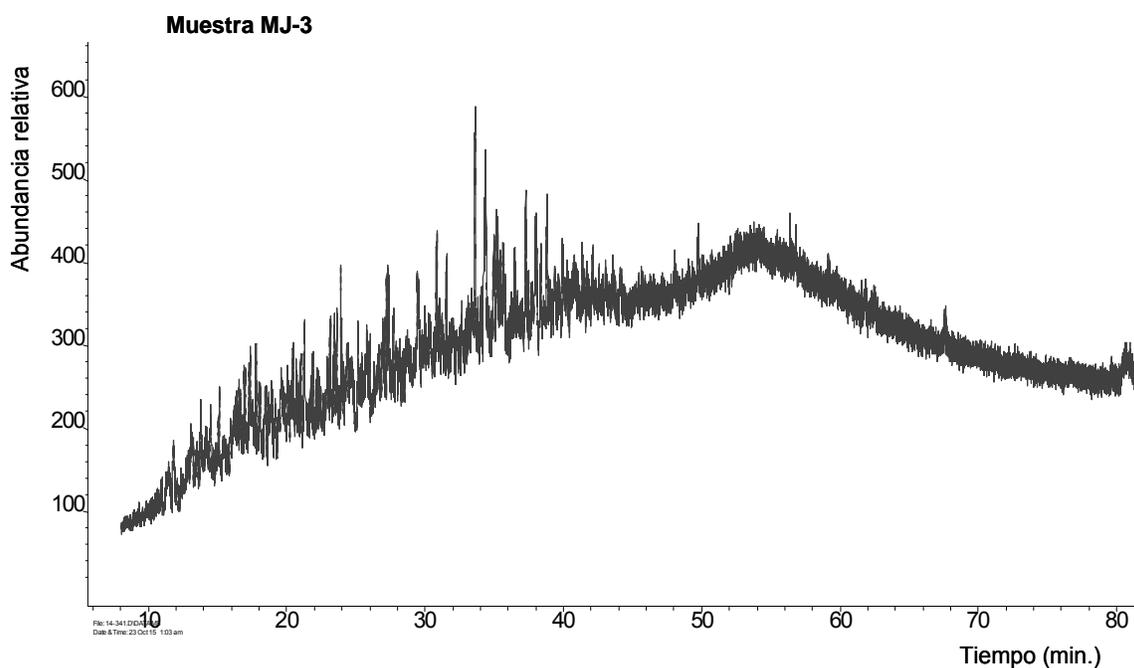
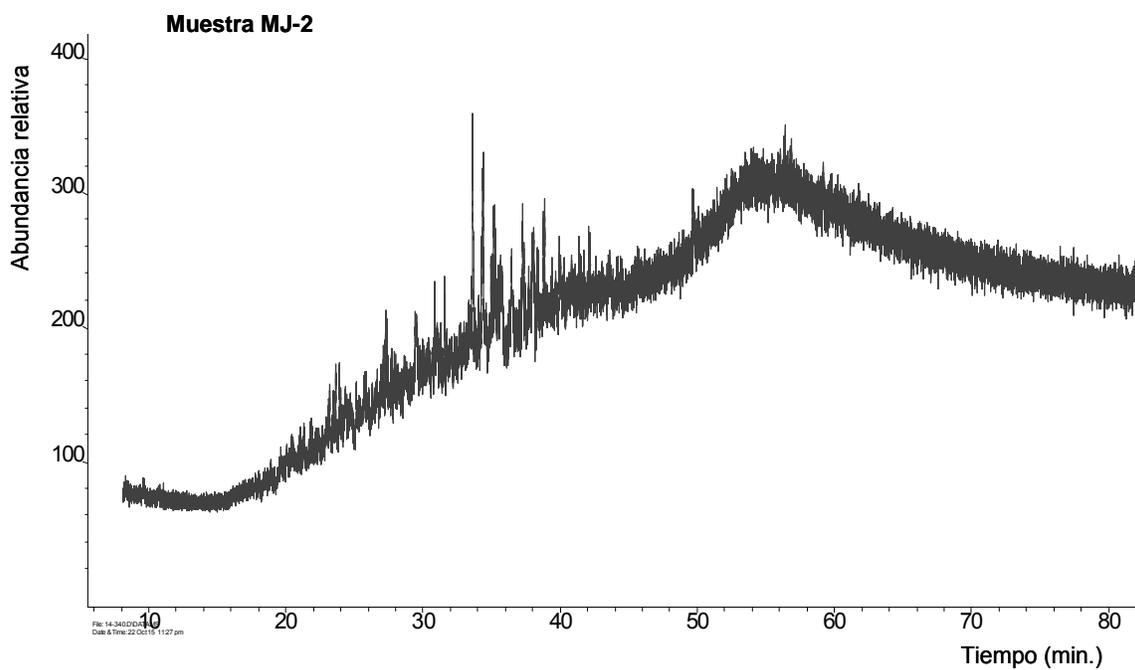


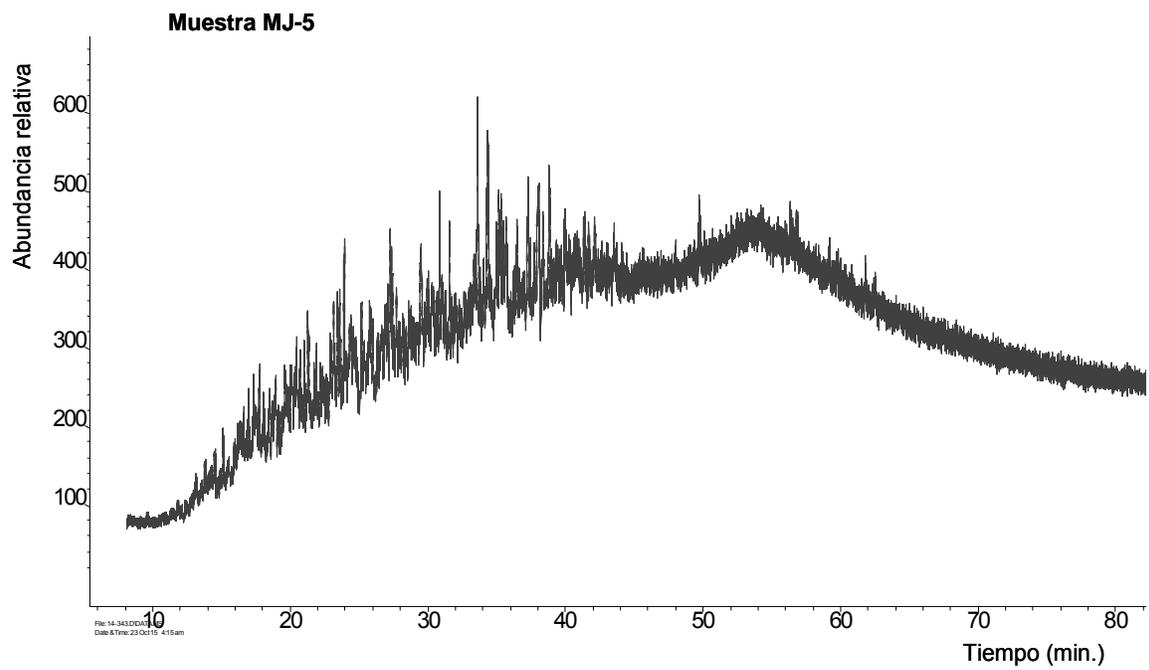
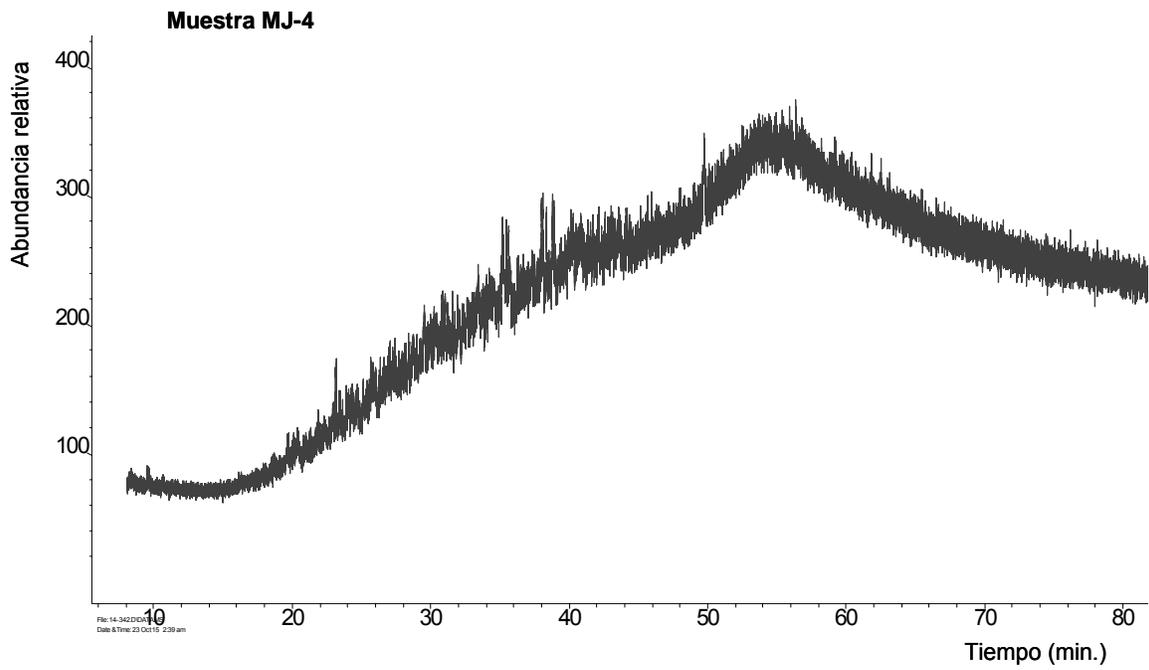


Anexos E.

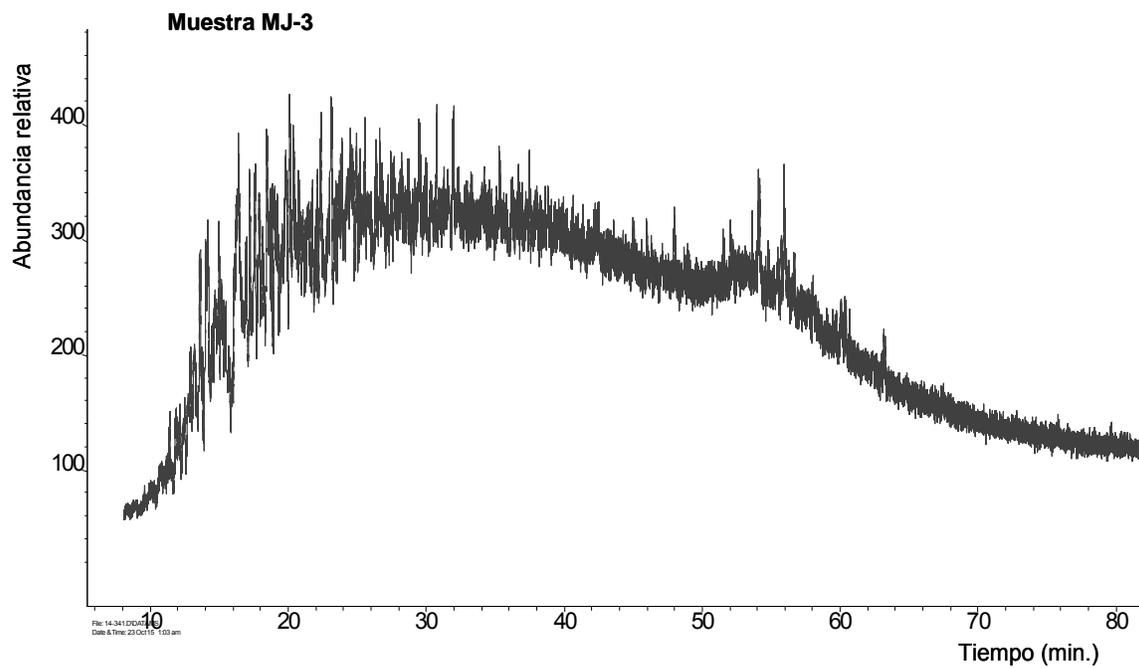
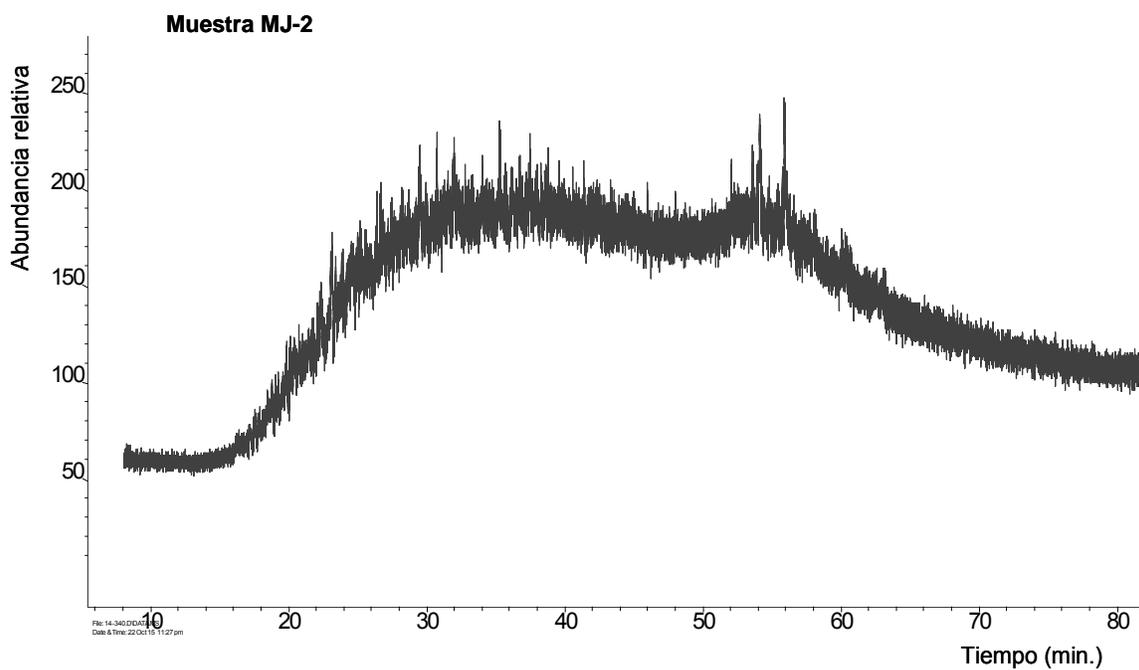
Fragmentograma de masa de la fracción de los hidrocarburos aromáticos, de los (compuestos de la escala de biodegradación de MANCO). Para los crudos MJ-2, MJ-3, MJ-4 y MJ-5.

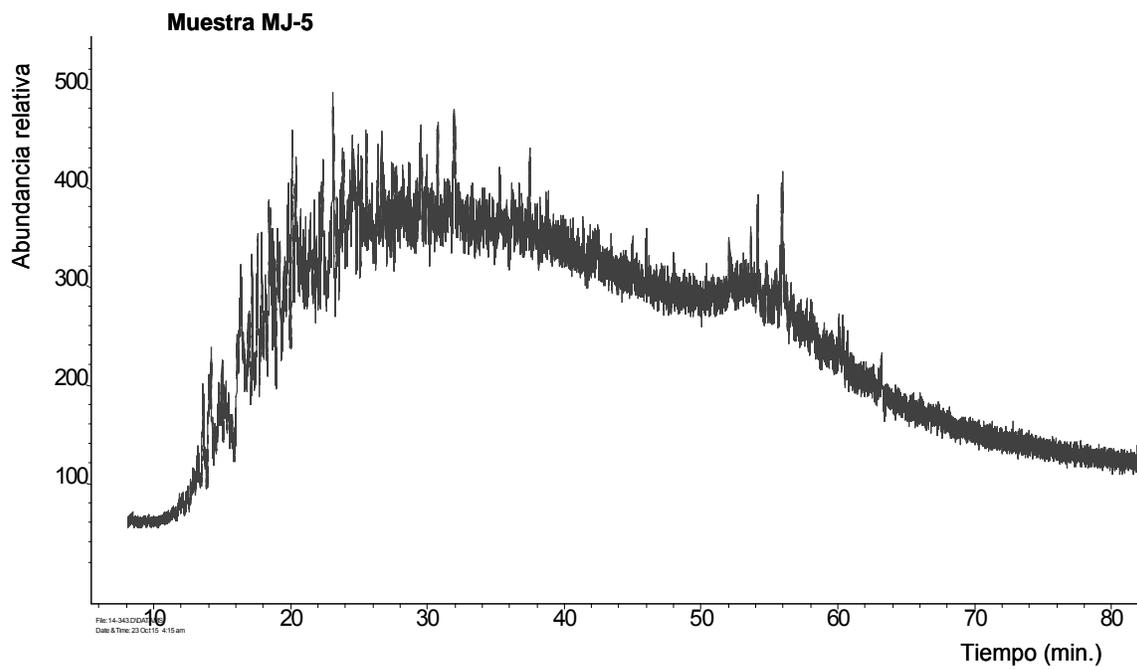
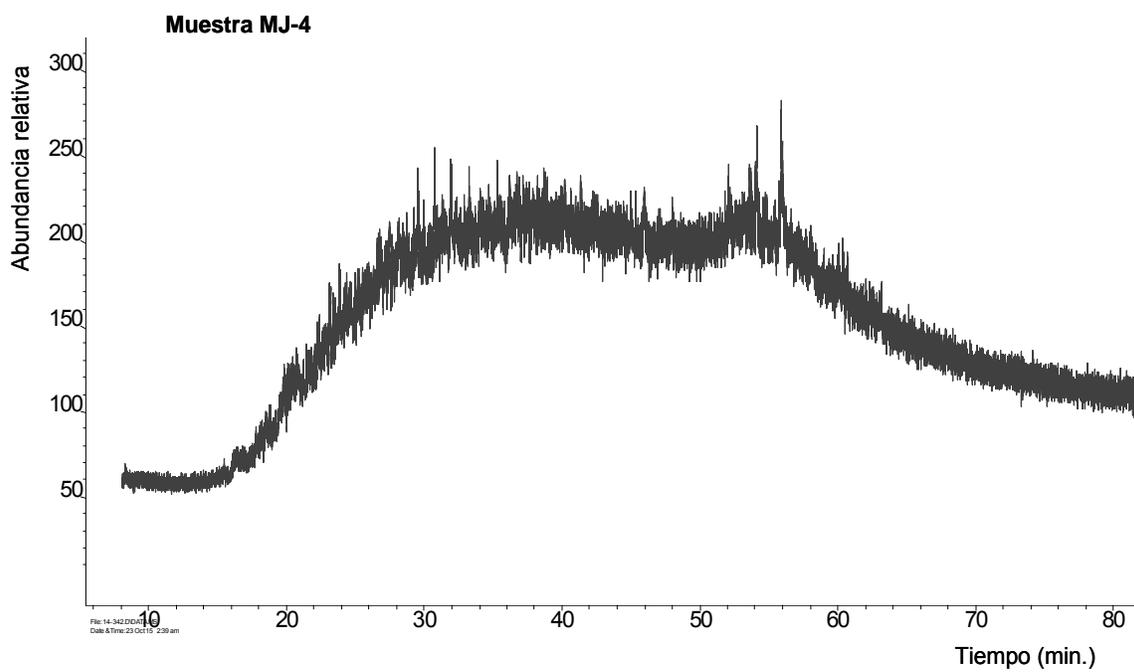
Alquil tolueno, ión m/z 105.



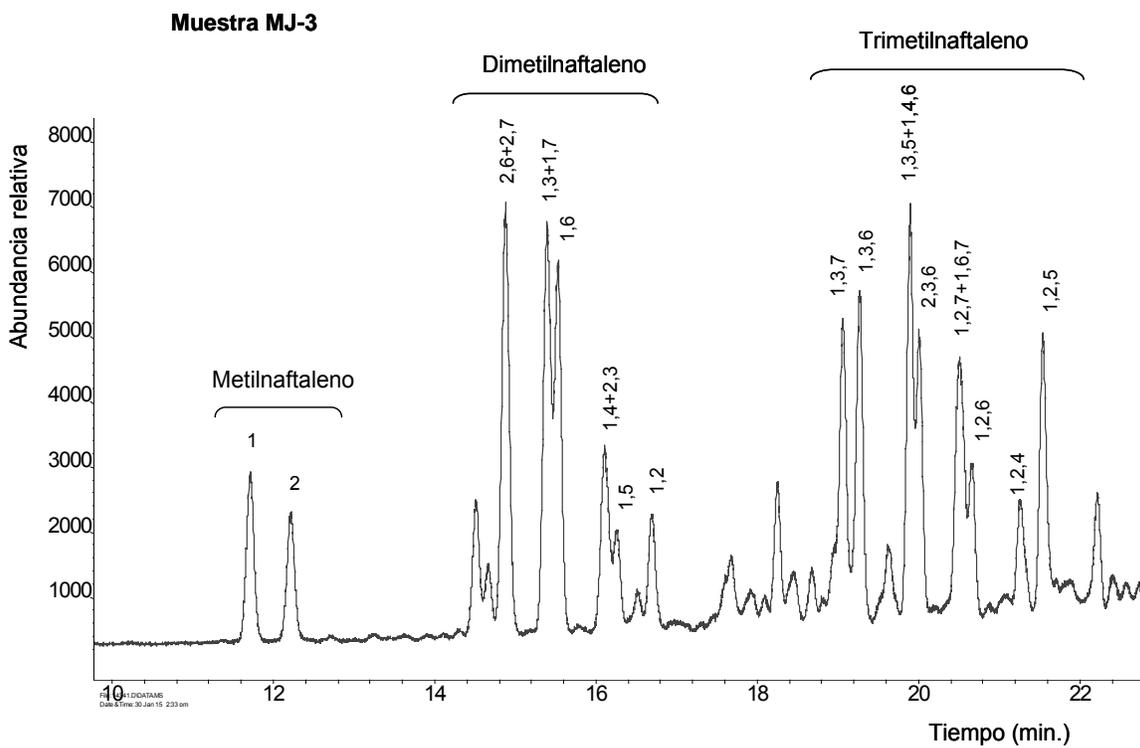
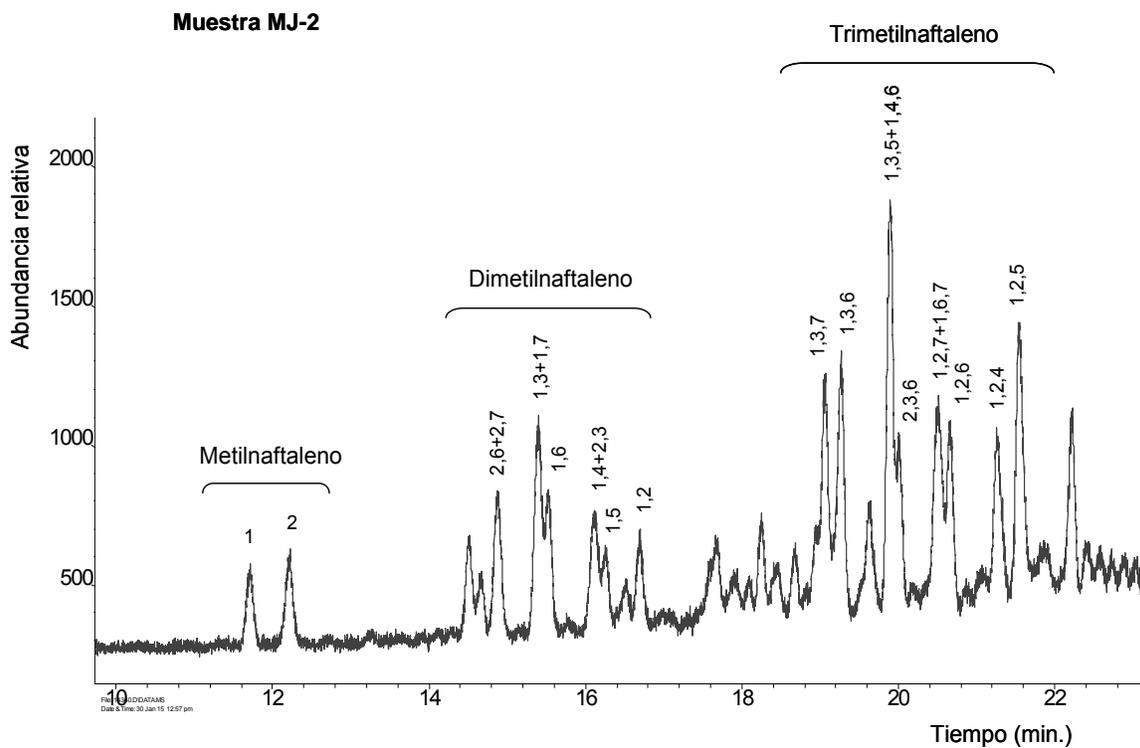


Naftaleno, ión m/z 128.

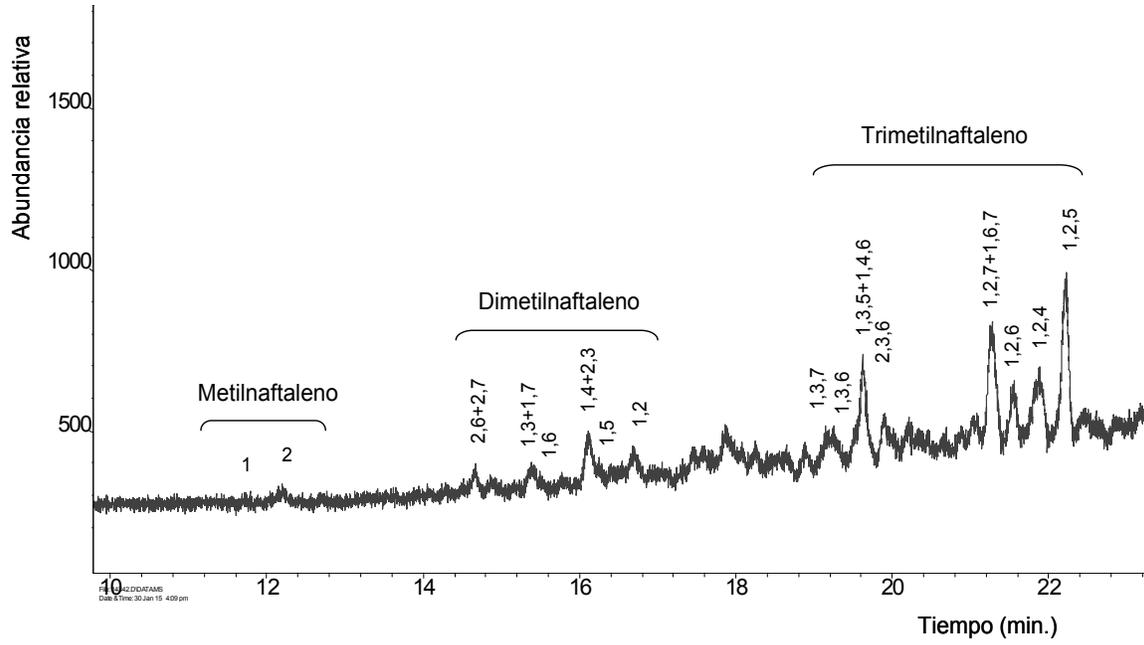




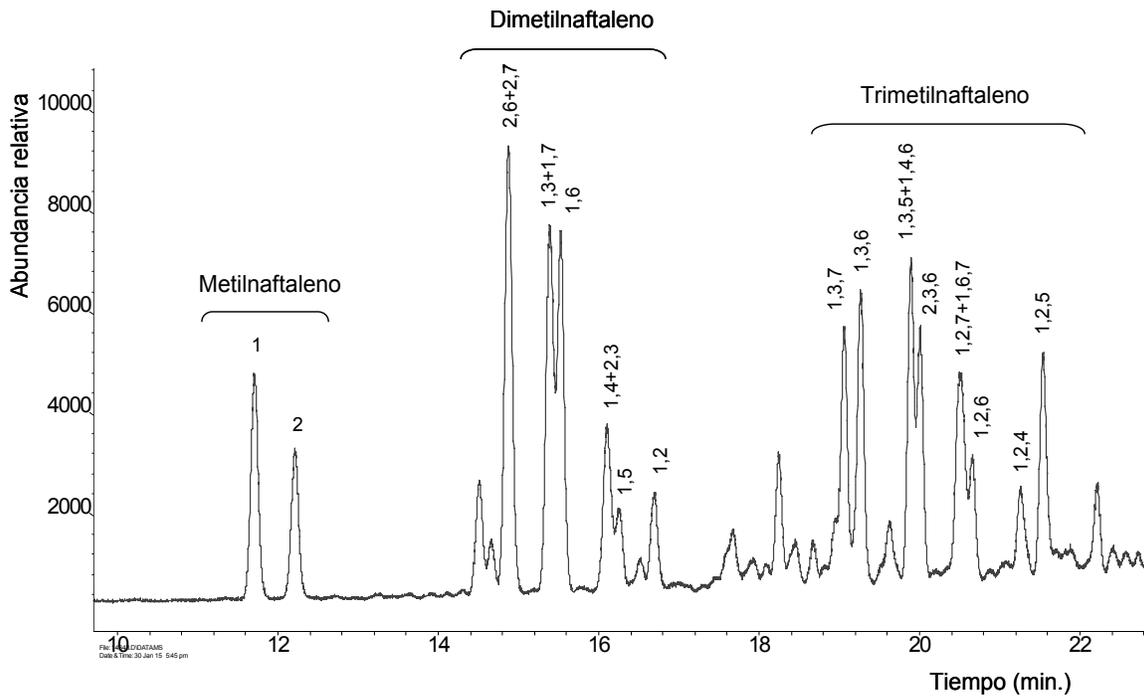
homólogos del Naftaleno, iones m/z (142, 156 y 170).



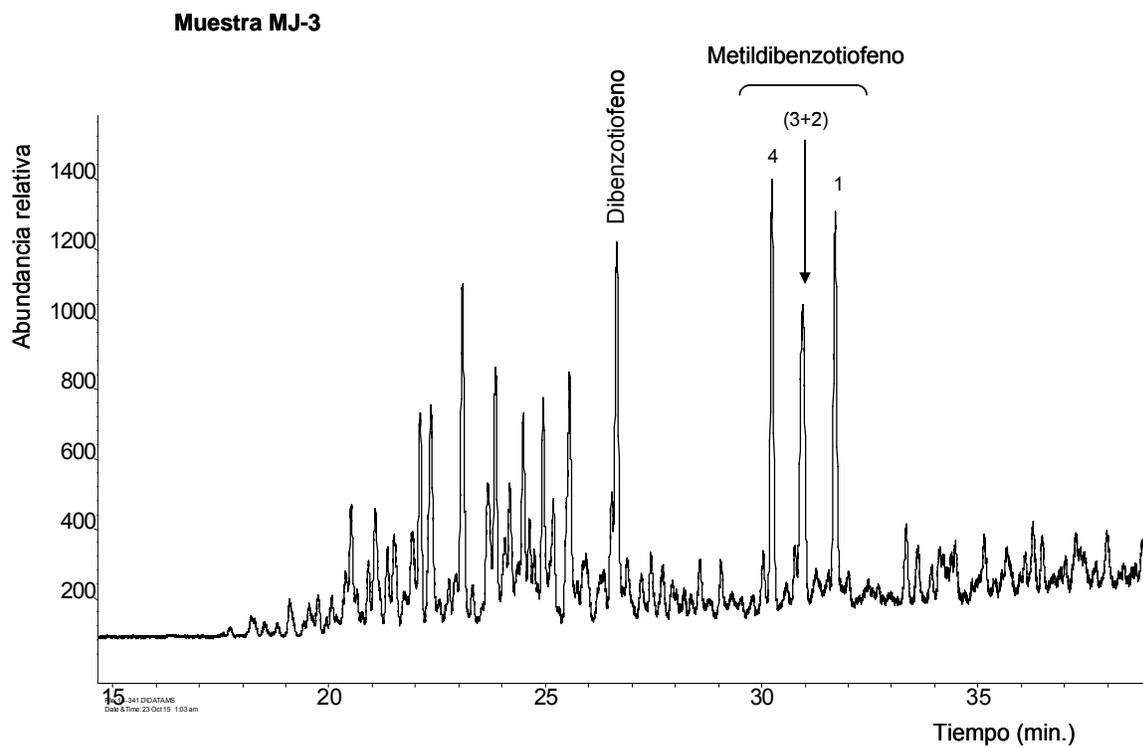
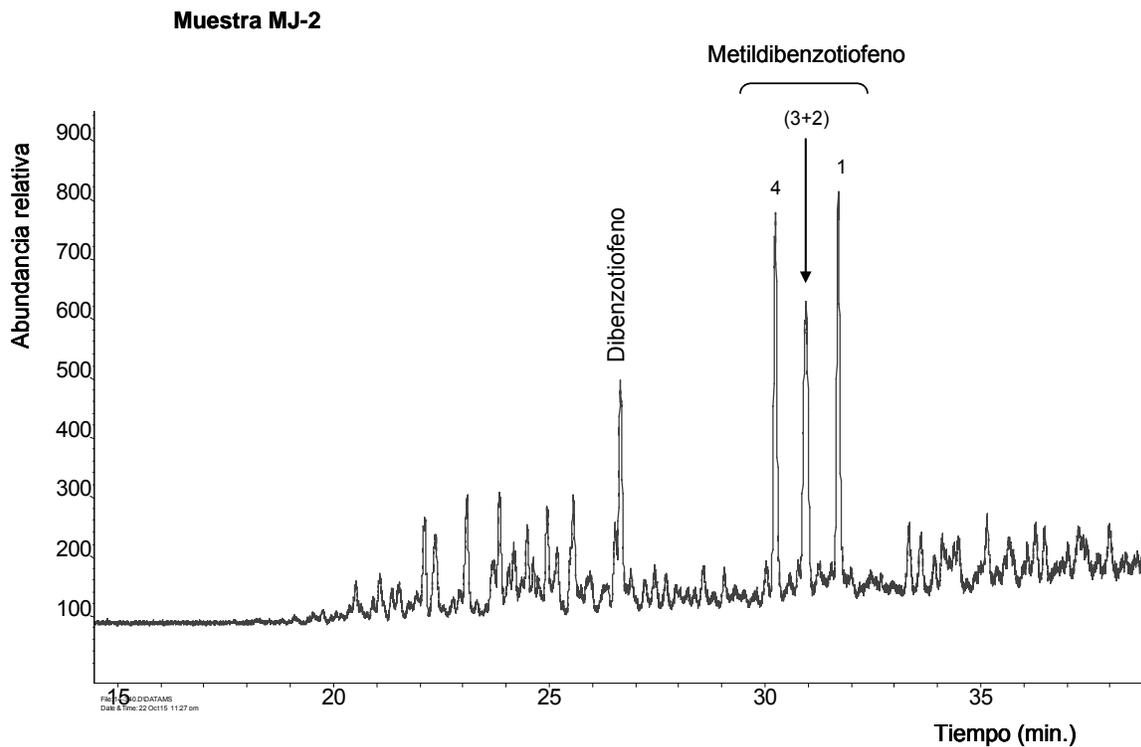
Muestra MJ-4



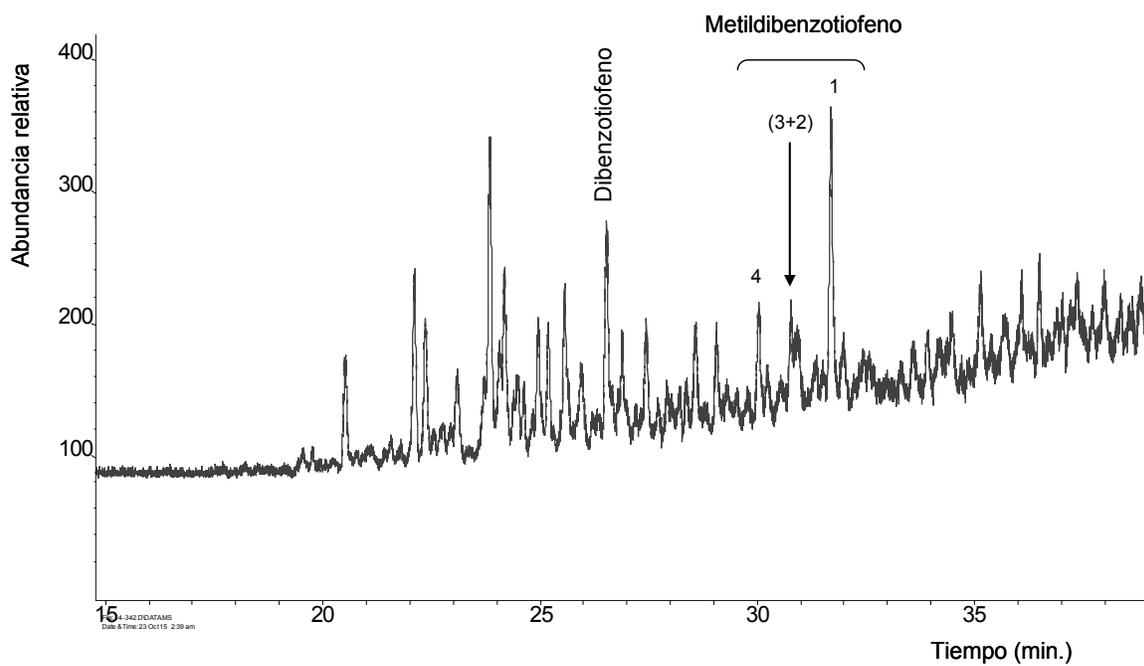
Muestra MJ-5



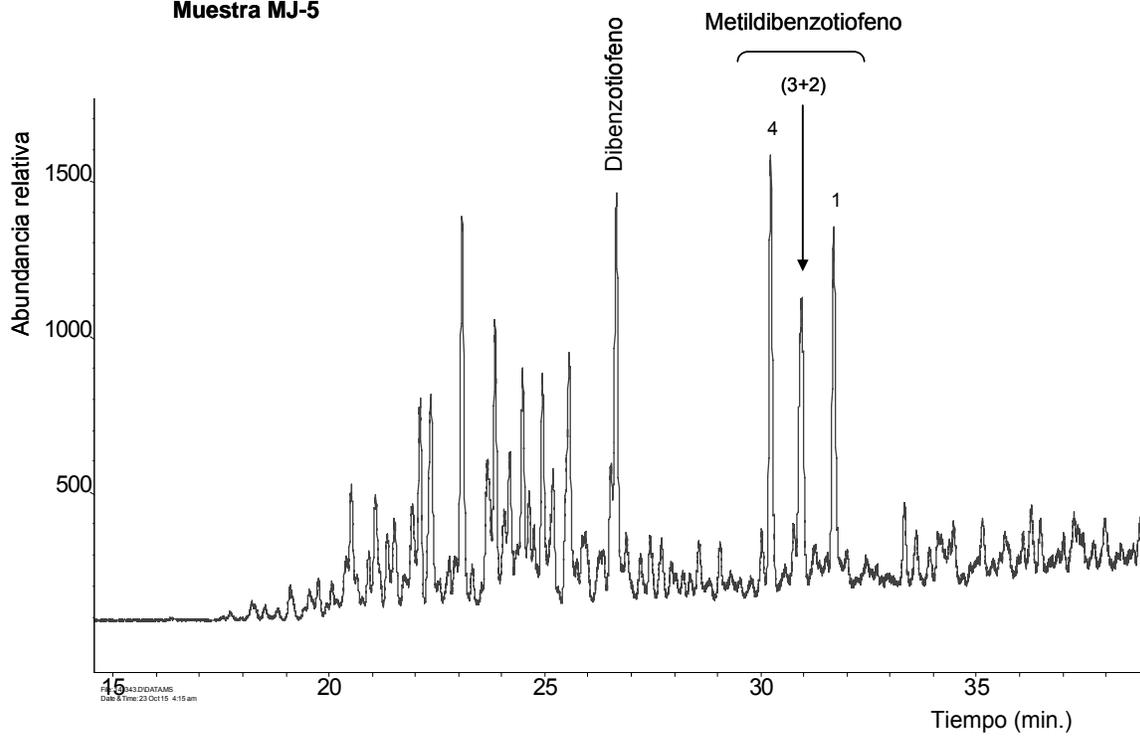
Dibenzotiofeno y sus homólogos metilados, iones m/z (184 y 198).



Muestra MJ-4

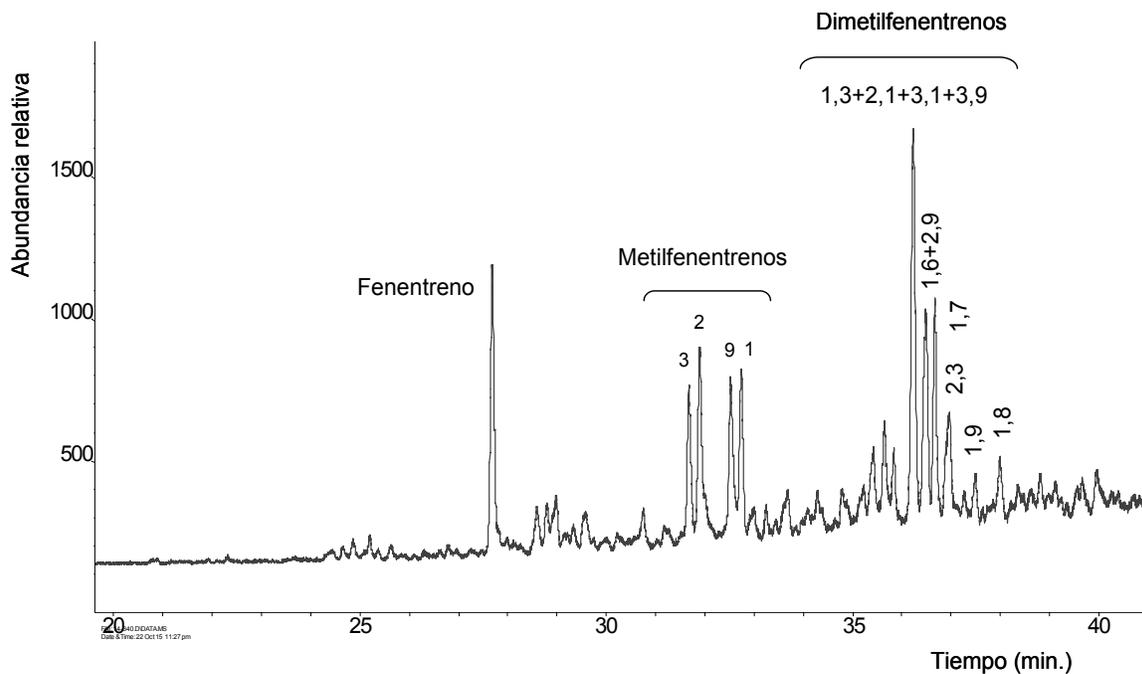


Muestra MJ-5

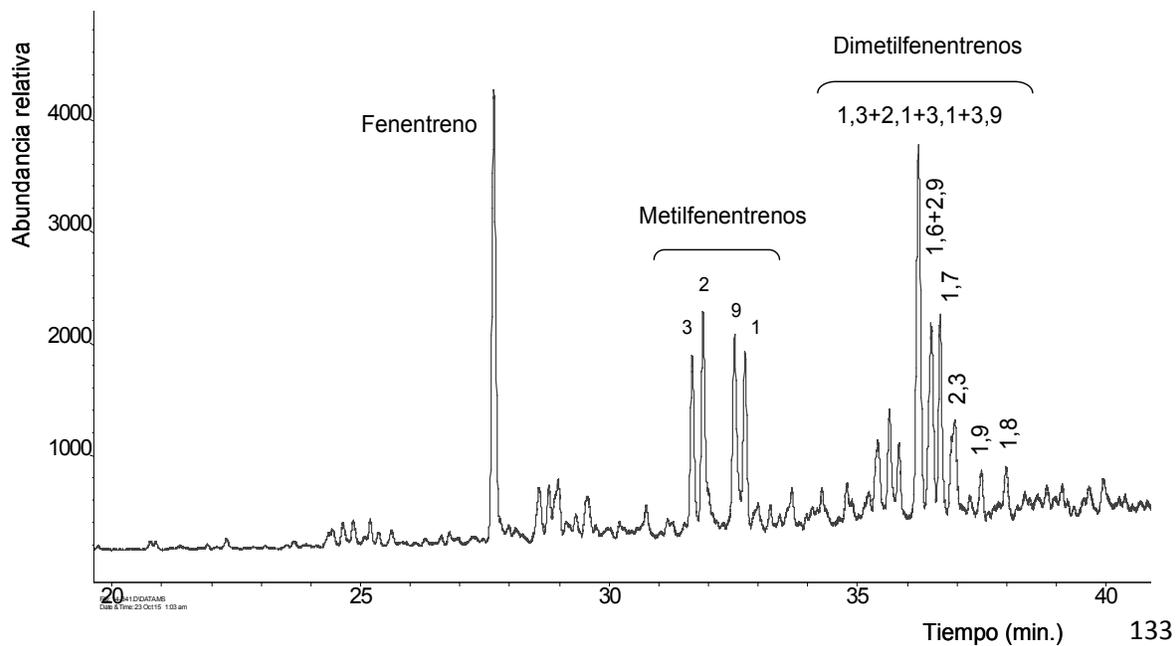


Fenantreno y sus homólogos metilados, iones m/z (178, 192 y 206).

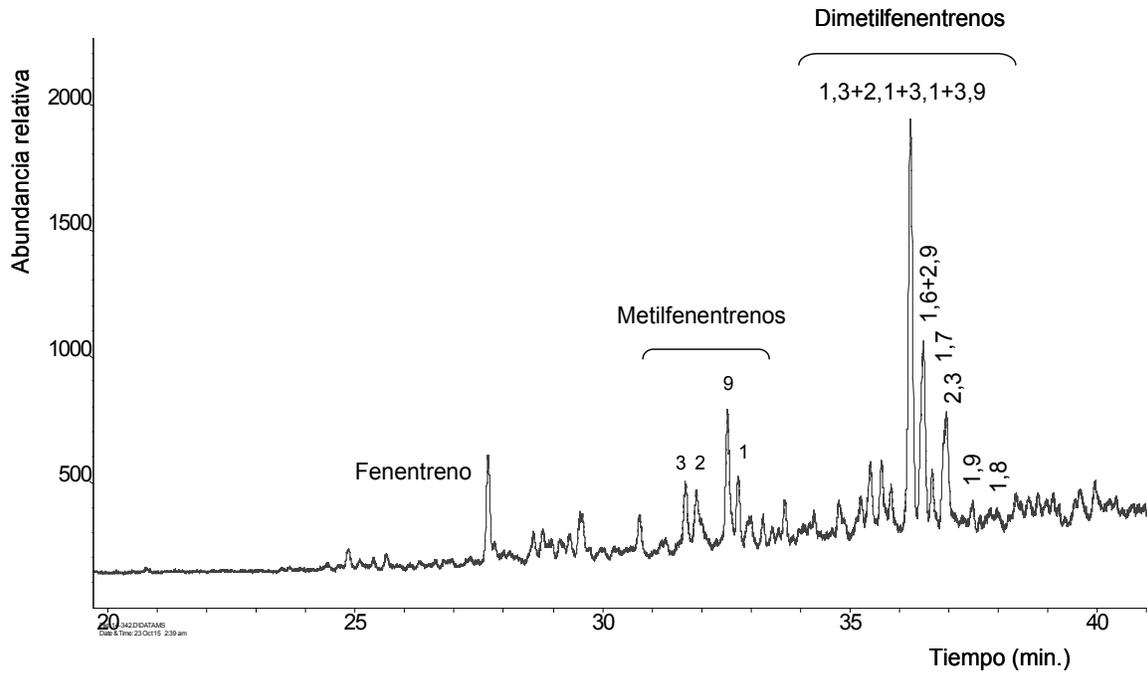
Muestra MJ-2



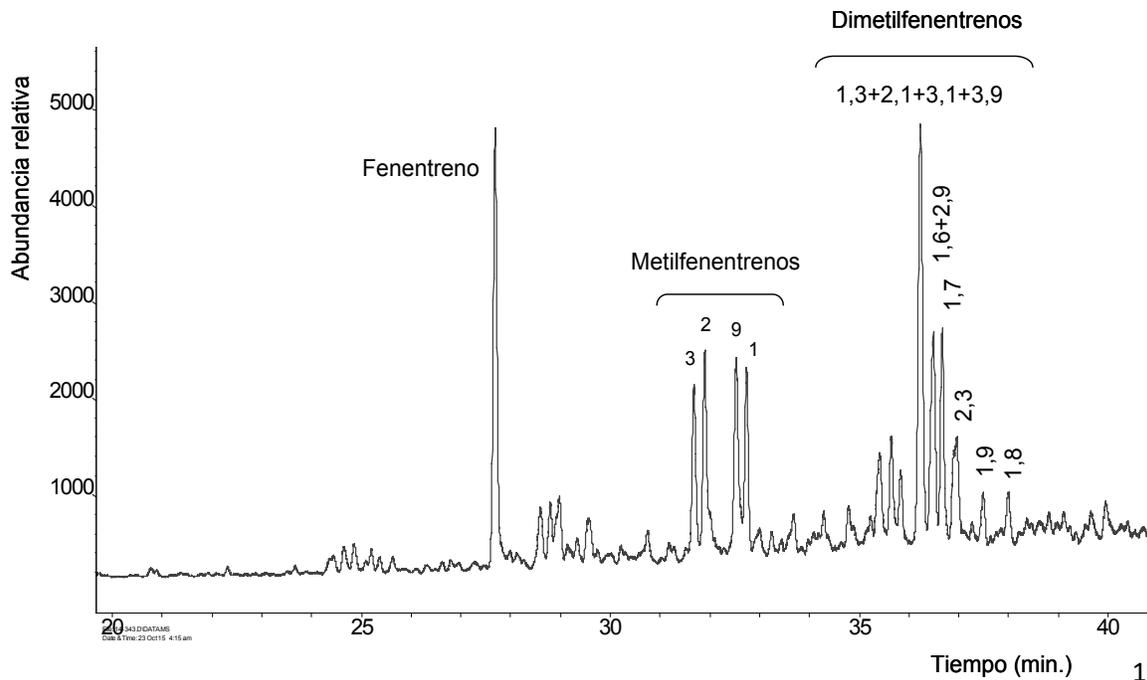
Muestra MJ-3



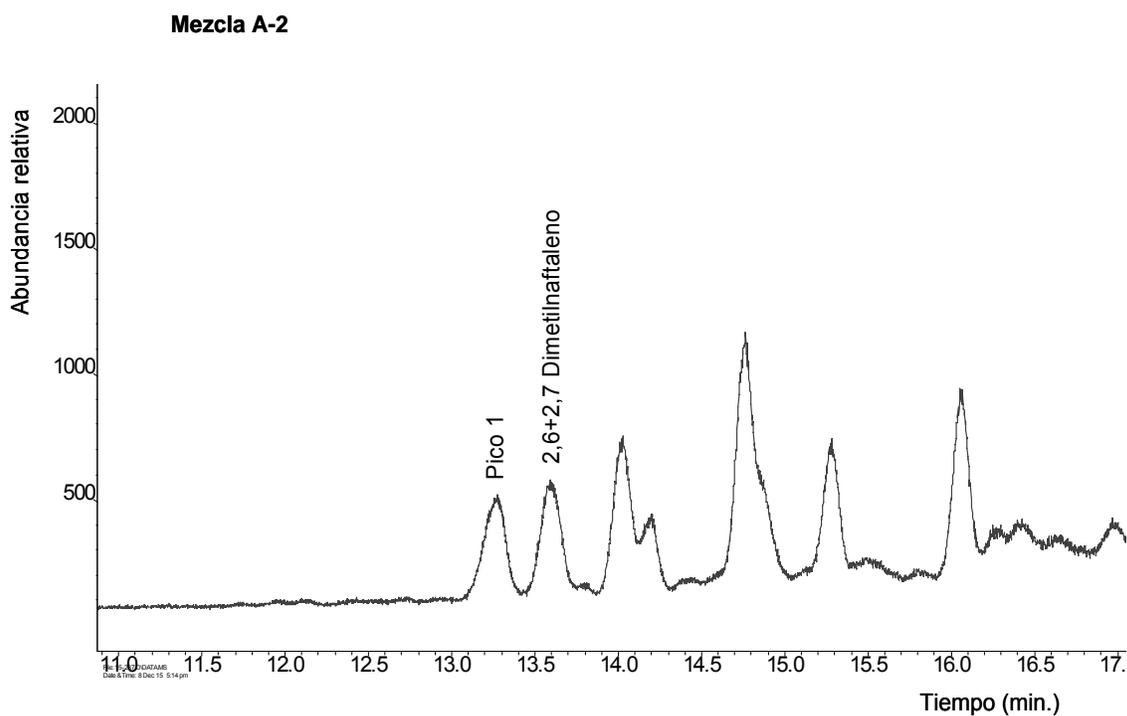
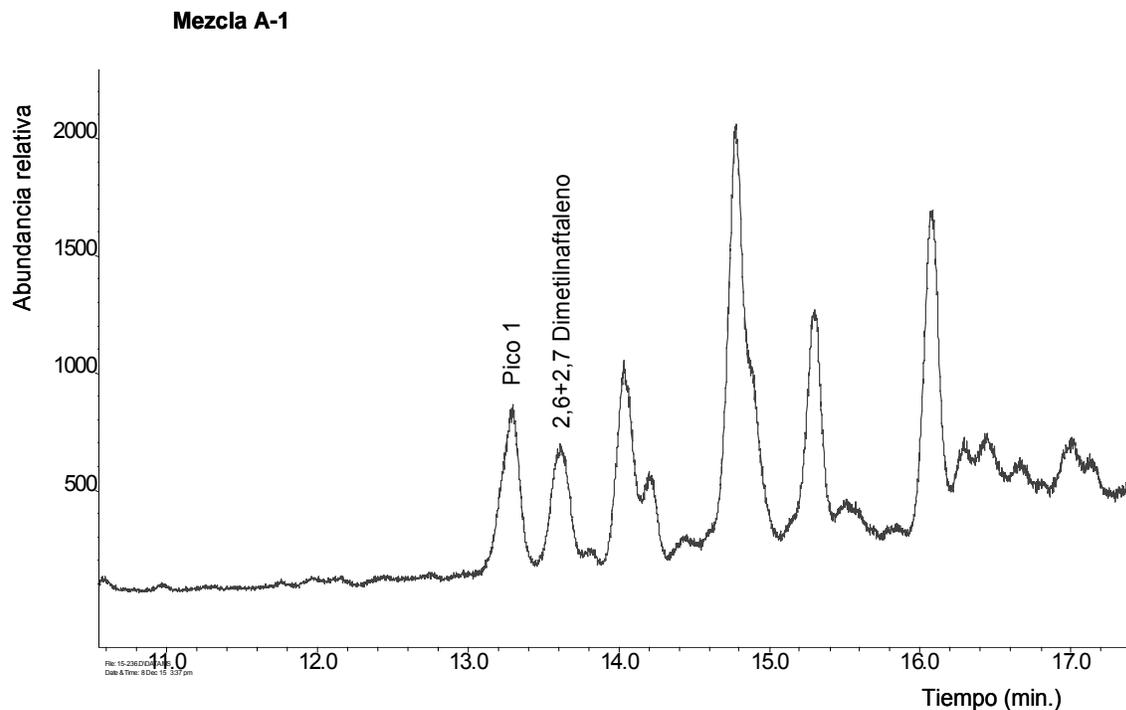
Muestra MJ-4



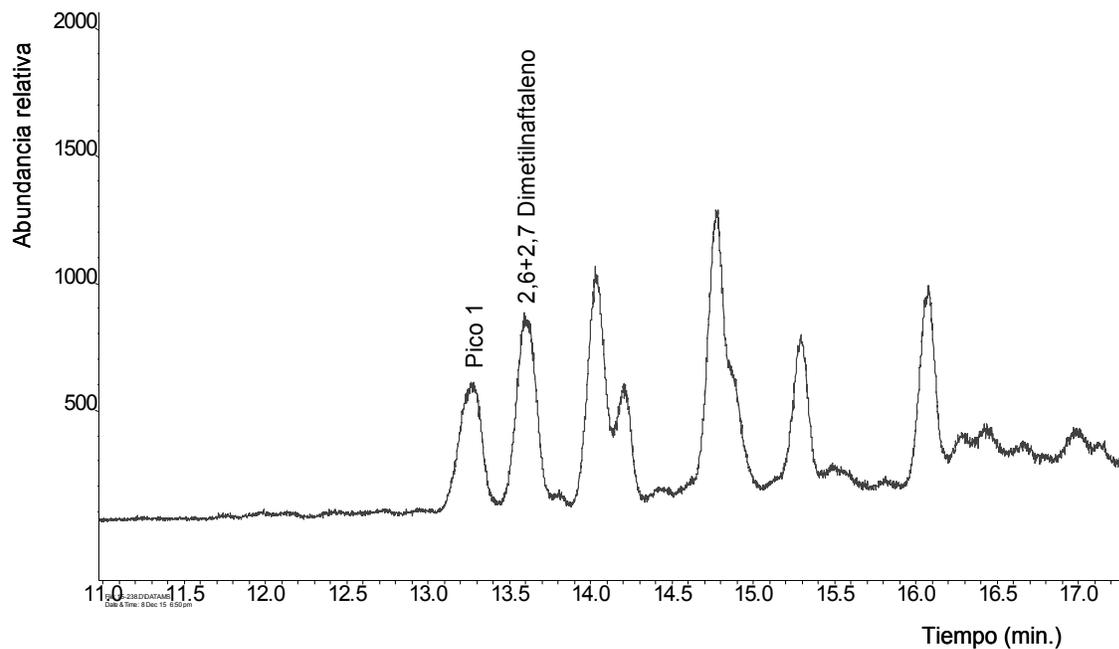
Muestra MJ-1



Anexos F. Fragmentograma de masa (ión m/z 156) para la determinación de la relación del área de los compuestos 3,7+2,7 demetilnaftaleno en la mezcla A, para construir la curva patrón.



Mezcla A-3



Mezcla A-4

