

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



RELACIÓN ENTRE LA VISCOSIDAD Y EL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE
CRUDOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Tutora:

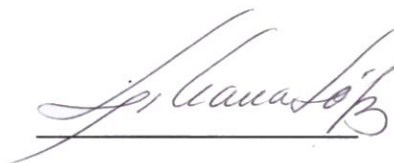
Profesora Liliana López

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por el **Br. Guillermo Fernández**
para optar al título de Licenciado
en Geoquímica

Caracas, octubre de 2019

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **RELACIÓN ENTRE LA VISCOSIDAD Y EL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO** presentado por el Br. Guillermo Ernesto Fernández Leal, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.



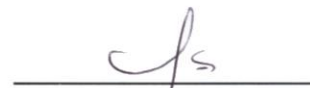
Prof. Liliana López

Tutora



Prof. Katya Reategui

Jurado



Prof. Patricia Lugo

Jurado

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, la Facultad de Ciencias y el Instituto de Ciencias de la Tierra por darme una vida universitaria excepcional y haberme brindado los conocimientos necesarios para convertirme en un profesional.

A toda mi familia, en especial a mis padres Silvia Leal y Cesar Fernández, quienes me ofrecieron y siguen ofreciendo su apoyo incondicional.

A mi tutora, la profesora Liliana López, quien con sus conocimientos, paciencia, buena disposición y tiempo me guió desde las etapas iniciales de este trabajo hasta su culminación.

Al Prof. René Rojas de la Escuela de Ingeniería de Petróleo de la Facultad de Ingeniería de la UCV, por permitir hacer las medidas de viscosidad en el Laboratorio de Instrumental Analítico. También por sus enseñanzas en este tema nuevo para mí de la viscosidad de crudos y su determinación.

A mi querida Paola Correia, cuyo espíritu quien me inspiró en el transcurso de toda mi carrera.

A todos los profesores que laboran en el Instituto de Ciencias de la Tierra, quienes a pesar de las adversidades dedican su vida a crear profesionales.

A todos los que de una u otra forma estuvieron brindándome su apoyo y cariño durante estos años.

Al proyecto “Fortalecimiento del Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la UCV, mediante la adquisición de equipos y consumibles para los equipos ya existentes” (FONACIT N° 2012002299) por el financiamiento necesario para realizar este trabajo.

A todos ustedes... ¡GRACIAS

RESUMEN

Con el objetivo de evaluar la relación entre la viscosidad y el proceso de biodegradación en crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco y del campo Socororo, se realizaron correlaciones entre el nivel de biodegradación, expresado en las escalas de Peters y Moldowan, (1993) (PM) y Larter et al. (2012) (Manco) con los parámetros de viscosidad, profundidad y gravedad API. En primera instancia, los crudos analizados fueron clasificados, según su gravedad API y viscosidad como pesados para Socororo, y extrapesados para Junín y Ayacucho. Las relaciones entre gravedad API, profundidad y viscosidad permitieron observar que los pozos analizados presentan una gran heterogeneidad en composición producto de los procesos de mezcla de crudos y biodegradación, que se ve reflejado en la viscosidad, parámetro principal a la hora de evaluar métodos de recuperación mejorada en crudos pesados y extrapesados. En lo referente a la correlación entre la biodegradación y viscosidad, no fue posible determinar una clara relación entre estos parámetros debido a la heterogeneidad composicional que poseen estos yacimientos. Sin embargo se determinó que tanto la escala Manco como PM permiten evaluar la heterogeneidad composicional de los yacimientos y detectar procesos de mezcla de crudo, sin embargo la escala PM no permite evaluar crudos que han sufrido un prolongado proceso de mezcla. Por otra parte, las interpretaciones entre el grado de biodegradación, viscosidad y profundidad permitieron evidenciar que los crudos de la área Junín posiblemente hayan sufrido mezcla de crudo, mientras que los crudos de Socororo y Ayacucho evidencian haber sido afectados por una extensiva mezcla de crudos.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
Objetivo general	
Objetivos específicos	
MARCO TEÓRICO	4
1. Petróleo	4
2. Crudo	4
2.1. Composición de los crudos.....	4
2.1.1. Composición elemental.....	4
2.1.2. Composición de fracciones (Composición SARA).....	6
2.2. Clasificación de crudos.....	7
2.2.1. Clasificación según gravedad API.....	8
2.2.2. Clasificación según su composición.....	8
3. Origen de los crudos pesados y extrapesados	10
4. Características físicas y químicas de los crudos	10
4.1. Gravedad específica.....	10
4.2. Viscosidad.....	11
4.2.1. Comportamiento de la viscosidad respecto a temperatura y presión.....	13
4.2.2. Técnicas de medición de viscosidad en laboratorio.....	14
5. Procesos que alteran la composición del crudo	16
5.1 Maduración térmica.....	17
5.2 Segregación por gravedad.....	18
5.3 Desasfaltación.....	18
5.4 Fraccionamiento evaporativo.....	18
5.5 Lavado por aguas.....	18

5.6 Biodegradación.....	19
6. Biomarcadores.....	21
6.1. Biomarcadores indicadores de biodegradación en crudos.....	22
7. Escalas de biodegradación	22
7.1 Escala Peters y Moldowan (1993).....	22 24
7.2 Escala de Wenger et al. (2002).....	25 27
7.3 Escala de Larter et al. (2012).....	
7.4. Escala de Huang et al. (2016).....	
 ZONA DE ESTUDIO.....	 30
Descripción de los crudos de la Faja y de Socororo.....	31
 ANTECEDENTES.....	 33
1. Estudios sobre la determinación de correlación viscosidad vs biodegradación.....	33
2. Estudios geoquímicos en crudos pertenecientes a la FPO.....	36
 METODOLOGÍA DE TRABAJO	 40
1. Recolección de muestras	40
2. Tratamiento de las muestras	40
2.1. Metodología 1. Separación por Centrifugación.....	40
2.2. Metodología 2. Separación por adición de tolueno y centrifugación....	42
2.3. Metodología 3. Separación por ultrasonido y centrifugación.....	43
3. Determinación de la viscosidad cinemática.....	45

DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
1. Interpretaciones de los valores de viscosidad.....	50
2. Variación de la viscosidad en función de API y profundidad.....	52
3. Variación de la viscosidad en función de la biodegradación.....	55
4 Relación entre las escalas de biodegradación de Peter y Moldowan (1993) y Manco para las áreas Junín y Socororo	60
CONCLUSIONES.....	63
RECOMENDACIONES.....	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
APÉNDICES.....	71
Apéndice 1. Muestras de crudos utilizadas en este estudio y tipo de análisis de biomarcadores asociado (López, 2014; 2018; López et al., 2015).....	71
Apéndice 2. Valores de viscosidad por recorrido del viscosímetro, y viscosidad promedio real para los pozos del área Junín, Socororo y Ayacucho.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Composición elemental de crudos convencionales (Hunt, 1996).....	5
Tabla 2	Clasificación de los crudos según su gravedad API (ASTM D 2997-92, 2006).....	8
Tabla 3	Tipos de crudos y su composición principal (Tissot y Welte, 1984)...	9
Tabla 4	Tipo de compuestos y orden de biodegradación de acuerdo a la escala de Peters y Moldowan (1993) (López, 2013).....	23
Tabla 5	Categorías y compuestos utilizados para la escala de Larter et al. (2012).....	27
Tabla 6	Composición SARA, API, relación V/Ni y nivel de biodegradación en crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela. Junín (López y Lo Mónaco, 2010; López, 2014), Ayacucho (López y Lo Mónaco, 2010); Socororo (López et al., 2015) y Carabobo (López y Lo Mónaco, 2010).....	32
Tabla 7	Valores de viscosidad de las muestras de crudos para las áreas Junín, Socororo y Ayacucho.....	51
Tabla 8	Valores de viscosidad y nivel de biodegradación de las muestras de crudos para las áreas Junín, Socororo y Ayacucho.....	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Clasificación de los crudos a partir de su composición (tomado de Killops y Killops, 2005).....	8
Figura 2	Valores de viscosidad y gravedad API para diversos fluidos a presión y temperatura ambiente (Brown, 2006).....	12
Figura 3	Variación de la viscosidad de una muestra de crudo estándar de 1000 Cp con el cambio de presión sometido a distintas temperaturas (Semi-Log) (tomado de Castillo, 2014).....	13
Figura 4	Diagrama de viscosímetro electromagnético (extraído de https://www.Instrumentos de laboratorio.org).....	14
Figura 5	Viscosímetro de caída libre (extraído de https://www.Scribd.com).....	15
Figura 6	Viscosímetros capilares para líquidos opacos (extraído de https://www.Cotecno.com).....	16
Figura 7	Procesos de alteración del crudo (en Suárez, 2012, modificado de Waples, 1981).....	17
Figura 8	Un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos (tomado de Killops y Killops, 2005).....	21
Figura 9	Escala de biodegradación de biomarcadores (modificado de Wenger et al., 2002).....	25
Figura 10	Ubicación de las áreas de estudio: Junín, Hamaca y Socororo (modificado de López y Lo Mónaco, 2017).....	30
Figura 11	Variación de la viscosidad y contenido de hidrocarburos saturados con relación al cambio de profundidad y a los efectos competitivos entre la tasa de biodegradación y la tasa de crudos al yacimiento (tomado de Larter et al., 2008).....	34
Figura 12	Relación entre la viscosidad y el numero manco (MN2) (tomado de Larter et al., 2012).....	35

Figura 13	Envases para centrifuga de 100 mL (extraído de https://es.aliexpress.com).....	41
Figura 14	Centrifuga de precisión Durafuge 200V, del Laboratorio de Geoquímica Orgánica- ICT.....	41
Figura 15	Evaporador rotativo Fisatom modelo 450-S de las instalaciones del laboratorio de Geoquímica Orgánica- ICT.....	42
Figura 16	Baño de ultrasonido Transonic (extraído de https://www.scribd.com).....	43
Figura 17	Descripción esquematizada de las metodologías de separación ensayadas.....	44
Figura 18	(a) Viscosímetro capilar de flujo inverso CANON-FENSKE 500 (https://www.Amazon.com). (b) Ilustración del proceso de llenado en un viscosímetro capilar.....	46
Figura 19	Viscosímetro capilar con la muestra de crudo a analizar, sumergido en un baño de viscosidad cinemática Koehler KV 300 series que opera entre 20-150 °C, en proceso de ambientación previo a la medición de la viscosidad.....	47
Figura 20	Procedimiento de medición del tiempo de flujo para un viscosímetro de flujo inverso.....	49
Figura 21	Gráfico de correlación entre la viscosidad, expresada en escala logarítmica y el grado API para los crudos de Junín, Ayacucho y Socororo.....	52
Figura 22	Gráfico de correlación entre la viscosidad y el grado API para los crudos de Junín, Ayacucho y Socororo.....	53
Figura 23	Relación entre la viscosidad y el nivel de biodegradación, expresado en la escala de Peters y Moldowan (1993) de las área Junín, Ayacucho y Carabobo.....	54
Figura 24	Gráfico de correlación entre la viscosidad y el numero manco (MN2) del área Junín, comparada con la relación de Larter et al. (2012).....	57

Figura 25 Variación del grado de biodegradación de Junín versus: **(a)** viscosidad y **(b)** profundidad, comparado para las escalas MANCO (Larter et al., 2012) y PM (Peter y Moldowan, 1993).....

61

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, las principales reservas de petróleo son predominantemente de crudos pesados y extra pesados, los cuales actualmente representan un gran interés para la industria petrolera, debido a la gran demanda de combustible y a la necesidad de restituir las reservas (Curtis et al., 2003), entre este tipo de crudos destacan en importancia los provenientes de la cuenca de Maracaibo y la cuenca Oriental de Venezuela, cuyas reservas han sido estimadas, para el año 2006 en 279.117 millones de barriles (PDVSA, 2006).

Debido a la importancia económica del crudo y los problemas asociados a su producción se ha incentivado el estudio de técnicas y procesos para apoyar la exploración y la producción de este, mediante análisis de las rocas de origen, el extracto de roca (bitumen) y los crudos que aportan información acerca del tipo de materia orgánica, las condiciones paleoambientales de sedimentación, la madurez de la roca de origen, la existencia de múltiples etapas de carga en el yacimiento, y posibles correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente (Tissot y Welte, 1984). Sin embargo, una vez que el crudo es generado y acumulado en una roca yacimiento, está sometido a procesos que cambian sus propiedades como alteración térmica, segregación por gravedad, fraccionamiento evaporativo, desasfaltación, lavado por aguas, y biodegradación ocasionando cambios en las características originales del crudo, lo cual influye en la calidad y el valor económico del mismo (Tissot y Welte, 1984; Thompson, 1987; Allen y Allen, 1990).

Los crudos pesados y extra pesados están ampliamente asociados al proceso de biodegradación, en el cual los microorganismos degradan los hidrocarburos livianos e intermedios, generando cambios físicos y químicos en el crudo que disminuyen su calidad, entre estos resaltan la disminución de la gravedad API, reducción del contenido de hidrocarburos saturados y aromáticos en relación con los compuestos polares, aumento la acidez del crudo, aumento

del contenido de S, y metales como V y Ni; y aumento de la viscosidad (Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005; Larter et al., 2008; López, 2014).

Es debido a los efectos de la biodegradación en el crudo, que se han propuesto diversas escalas basadas en la alteración, eliminación y aparición de compuestos, que permiten establecer el nivel de alteración de los crudos, y de esta manera determinar calidad y establecer distintas estrategias de explotación que pueden ser aplicables dependiendo de las propiedades físicas del crudo. Con el objetivo de estudiar más a fondo los parámetros relacionados a la biodegradación de los crudos, diversos autores (Larter et al., 2008; 2012; Visbal y Lopez., 2013; Larter, 2019) han establecido la existencia de la relación entre el nivel de biodegradación con diversos parámetros, entre ellos la viscosidad.

Es por ello que en el presente trabajo de investigación se planteó establecer la relación existente entre el nivel de biodegradación y la viscosidad en crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), provenientes de las áreas Junín, Ayacucho y del campo Socororo, ubicado al norte de la Faja, haciendo uso de las escalas de biodegradación propuestas por Peters y Moldowan, 1993 (PM) y Larter et al., 2012 (Manco), y para ello se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo general

Determinar la relación entre la viscosidad y el nivel de biodegradación de crudos de las áreas de Junín, Ayacucho y del campo Socororo a través del uso de dos escalas de biodegradación.

Objetivos específicos

Clasificar el nivel de biodegradación de un conjunto de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) provenientes del área Socororo mediante la escala de biodegradación de Larter et al. (2012) (Manco).

Determinar la viscosidad cinemática y junto con su gravedad API y profundidad evaluar, a través de tres parámetros los crudos en estudio.

Determinar la relación entre el nivel de biodegradación y la viscosidad de los crudos y su implicación en la recuperación mejorada de crudos pesados y extra pesados.

Para su presentación, este trabajo de investigación se ha estructurado de la siguiente manera. Al inicio, se expone el marco teórico en el cual se presenta a detalle las características físicas y químicas de los crudos, clasificación, origen de los crudos pesados, los principales procesos secundarios que alteran su composición (haciendo énfasis en el proceso de biodegradación), uso de biomarcadores para establecer el grado de biodegradación, escalas de biodegradación (haciendo énfasis en las escalas PM y Manco). Seguidamente se expondrán una serie de estudios previos donde se ha aplicado el análisis de biomarcadores en las escalas PM y Manco para determinar el nivel de biodegradación en crudos, además de estudios en los que se relaciona la viscosidad con el nivel de biodegradación. Posteriormente se presenta el marco metodológico, donde se mencionan las técnicas mediante las cuales se cumplirán los objetivos planteados, la presentación y discusión de resultados y las conclusiones derivadas de este estudio.

MARCO TEÓRICO

1. Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de origen natural constituida predominantemente de compuestos de carbono e hidrogeno. Adicionalmente contiene cantidades considerables de nitrógeno, azufre y oxígeno, así como la presencia de metales traza. Puede estar en forma gaseosa, líquida o sólida; correspondiente a gas natural, crudo o asfalto, respectivamente. Tanto la naturaleza física como la composición química del petróleo son determinadas inicialmente por el tipo de materia orgánica sedimentada para originar la roca fuente, donde como consecuencia de la maduración térmica, el petróleo es generado; sin embargo, puede haber cambios considerables en la composición posteriores a la migración al yacimiento por los procesos de alteración en el mismo (Donaldson et al., 1984).

2. Crudo

Corresponde a la fracción líquida del petróleo, la cual está constituida por 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. La composición del crudo varía en función de su origen (fuente de materia orgánica y ambiente de sedimentación), su madurez y procesos de alteración secundaria (Tissot y Welte, 1984). Como consecuencia, la proporción de las fracciones del crudo, pueden ser diferentes dentro de cada yacimiento (Tissot y Welte, 1984).

2.1 Composición de los crudos

2.1.1. Composición Elemental

Los crudos están constituidos casi enteramente por los elementos carbono e hidrogeno y, minoritariamente por azufre, nitrógeno y oxígeno y metales como

vanadio y níquel. En la tabla 1 se expone la composición elemental mayoritaria aproximada para crudos (Hunt, 1996).

Tabla 1: Composición elemental de crudos convencionales (Hunt, 1996).

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (% en peso)
Carbono	84,5
Hidrogeno	13,0
Azufre	1,5
Nitrógeno	0,5
Oxígeno	0,5

Carbono e hidrogeno: constituyen la fracción mayoritaria presente en el petróleo, estos se combinan en forma de hidrocarburos, los cuales varían en peso y tipo de molécula. Las diferencias entre las propiedades físicas y químicas del petróleo se deben a la variación en la distribución de diferentes tipos de hidrocarburos (Hunt, 1996).

Oxígeno: los compuestos con oxígeno más importantes son los ácidos orgánicos, los cuales son constituyentes comunes en crudos inmaduros. Se han identificado además, isoprenoides ácidos, cetonas y fenoles (Hunt, 1996).

Nitrógeno: la concentración de nitrógeno es usualmente mucho menor que la concentración de azufre en los crudos. Se encuentra principalmente en la fracción pesada de los crudos (resinas y asfaltenos), formando estructuras aromáticas policíclicas heteroatómicas. Puede formar además en forma minoritaria, compuestos nitrogenados de bajo peso molecular como piridina y quinolina, y en moléculas complejas como carbazoles (Tissot y Welte, 1984).

Azufre: es el tercer constituyente principal en crudos, después del carbono y el hidrogeno, y puede estar asociado tanto en las fracciones medias como en las fracciones pesadas de los crudos, en el rango de masa molecular baja y medio

(mayor a C₂₅), el azufre se asocia solo con carbono e hidrogeno, y en las fracciones más pesadas de los crudos se incorpora con frecuencia en grandes moléculas policíclicas que comprenden N, S, O (Tissot y Welte, 1984).

Vanadio y níquel: V y Ni son los elementos traza más abundantes en los crudos, bitumen y querógeno, asociados a la materia orgánica contenida en complejos organometálicos en estructuras del tipo porfirinas (Filby, 1975; Lewan y Maynard, 1982). Las concentraciones de V y Ni es controlada por las condiciones redox (pH y Eh) en el ambiente de sedimentación y el tipo de materia orgánica, y este último está relacionado con la formación de complejos organometálicos (Lo Mónaco et al., 2002).

En los crudos, la abundancia de V y Ni y las relaciones V/Ni o V/(V+Ni) son utilizadas para determinar condiciones redox durante la formación de la roca generadora, adicionalmente presenta gran utilidad en la clasificación de crudos (Ellrich et al., 1985). Cabe destacar que durante la biodegradación, el crudo residual es enriquecido en compuestos NSO y asfaltenos, lo cual resulta en mayores concentraciones de azufre, vanadio y níquel y una menor gravedad API (Peters et al., 2005; Larter et al., 2008).

2.1.2. Composición de fracciones (Composición SARA)

Las fracciones constituyentes de los crudos y bitúmenes, corresponden a hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. De acuerdo a sus masas moleculares y capacidad de polarización, pueden ordenarse de la siguiente forma: *saturados < aromáticos < resinas < asfaltenos* (Tissot y Welte, 1984).

Hidrocarburos saturados: constan principalmente de *n*-alcanos, alcanos ramificados (parafinas), isoalcanos (isoprenoides) y cicloalcanos (naftenos) (Tissot y Welte, 1984).

Hidrocarburos aromáticos: incluyen aromáticos puros, compuestos monoaromáticos, compuestos poliaromáticos (naftenosaromáticos) y sulfuros aromáticos (tiofenos) (Tissot y Welte, 1984).

Resinas y los asfaltenos: son las fracciones policíclicas de mayor masa molecular en los crudos, poseen átomos de nitrógeno, oxígeno, y azufre. La naturaleza de la materia orgánica en la roca fuente y la madurez del crudo son factores determinantes en la concentración de resinas y asfaltenos. La concentración de estos dos grupos es usualmente alta en crudos inmaduros y biodegradados (Tissot y Welte, 1984).

2.2. Clasificación de crudos

La composición de los crudos inalterados está determinada principalmente por las características de la roca de origen: tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y nivel de madurez. Además, los yacimientos de hidrocarburos pueden estar sujetos a múltiples etapas de carga, así como a una serie de procesos de alteración como biodegradación, lavado con agua, desasfaltación, segregación por gravedad y alteración térmica del yacimiento, que también contribuyen a los cambios en la composición del crudo (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996; Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005; Larter et al., 2012). Todos estos factores dan como resultado un amplio rango de variabilidad en composición, por lo cual se han establecido diversas formas de clasificar los crudos que se describen en las secciones siguientes.

2.2.1. Clasificación según gravedad API (*American Petroleum Institute*)

Los crudos son clasificados de acuerdo a su gravedad API en crudos condensados, livianos, medianos, pesados y extra pesados, tal como se aprecia en la tabla 2.

Tabla2. Clasificación de los crudos por su gravedad API según la norma ASTM D 2997-92.

Crudo	Gravedad API
Condensado	$\geq 40,1$
Liviano	40 a 30,1
Mediano	30 a 22,1
Pesado	22 a 10,1
Extra pesado	<10

2.2.2. Clasificación según su composición (Tissot y Welte ,1984).

Los crudos pueden ser clasificados de acuerdo con las cantidades relativas de alcanos acíclicos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos combinados más los compuestos NSO presentes. Esta clasificación se aprecia en la figura 1, y da lugar a seis tipos de crudos, cuyas características composicionales se muestran en la tabla 3. Las principales clases de crudos mencionados en esta clasificación son:

Crudos parafínicos: contienen principalmente alcanos acíclicos y con azufre < 1 %.

Crudos parafínicos-nafténicos: contienen principalmente alcanos acíclicos y cicloalcanos, y menos del 1% de S.

Crudos nafténicos: $<50\%$ de hidrocarburos aromáticos, con azufre $< 1\%$, contienen > 40 % de naftenos.

Crudos Aromáticos-intermedios: contienen $> 50\%$ de hidrocarburos aromáticos, > 10 % de parafinas y generalmente azufre mayor al $> 1\%$.

Crudos aromáticos-asfálticos: contienen $> 50\%$ de hidrocarburos aromáticos, $\leq 25\%$ de naftenos y generalmente azufre mayor al $> 1\%$.

Crudos aromáticos-nafténicos: contienen $> 50\%$ de hidrocarburos aromáticos, ≥ 25 % de naftenos y generalmente azufre mayor al $> 1\%$.

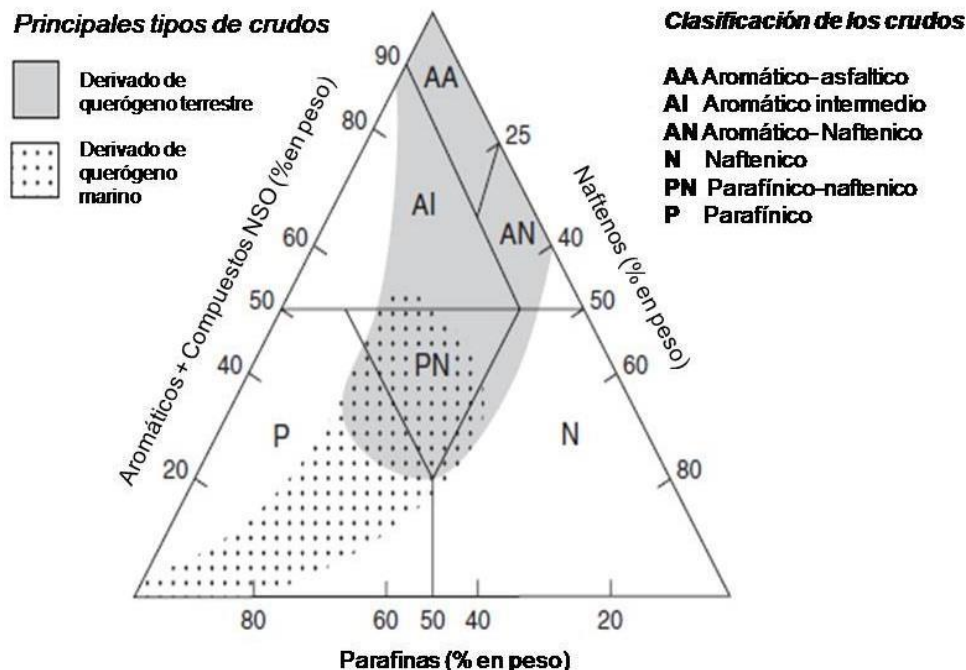


Figura 1. Clasificación de los crudos a partir de su composición (tomado de Killops y Killops, 2005).

Tabla 3. Tipos de crudos y su composición principal (Tissot y Welte, 1984).

Tipo de crudo	Concentración de compuestos		Contenido de azufre
Parafínico	S > 50%	P > NP > 40%	< 1%
ParafínicoNafténico		P ≤ 14% N ≤ 40%	
Nafténico		AA < 50% N > PN > 40%	
Aromático Intermedio	S ≤ 50%	P > 10 %	
Aromático ASFáltico		N ≤ 25%	>1%
Aromático Nafténico		AA ≥ 50 % P < 10 % N ≥ 25 %	

S= Saturados, AA= Aromáticos +resinas+ asfaltenos, P= Parafinas, N= Naftenos.

3. Origen de los crudos pesados y extrapesados

Los yacimientos de crudos pesados por lo general son yacimientos jóvenes geológicamente hablando, los cuales corresponden a los periodos comprendidos entre el Pleistoceno y el Mioceno (Nehring, 1983), por tal motivo son yacimientos someros. Al ubicarse superficialmente luego de su formación, el crudo sufre diversos procesos que alteran sus propiedades y valor monetario, entre estos se destaca la biodegradación, en esta los microorganismos degradan los hidrocarburos livianos e intermedios, generando cambios físicos y químicos en el crudo, entre estos resaltan la disminución de la gravedad API, reducción del contenido de hidrocarburos saturados y aromáticos en relación con los compuestos polares, aumento la acidez del crudo, aumento de la viscosidad, aumento del contenido de azufre, y la concentración de ciertos metales como V y Ni; como consecuencia el crudo residual resultante de la biodegradación se enriquece en compuestos NSO (resinas y fracciones de asfaltenos), azufre y metales (Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005; López, 2014).

4. Características físicas y químicas de los crudos

Los crudos, livianos, medianos, pesados y extra pesados, poseen características y propiedades fisicoquímicas que permiten diferenciarlos. Para esta investigación se estudian en concreto la gravedad específica y la viscosidad, las cuales están estrechamente relacionadas entre sí y son altamente controladas por la abundancia y el estado físico de las resinas y los asfaltenos (Tissot y Welte ,1984).

4.1. Gravedad específica (API)

Es una escala que representa la densidad relativa y la viscosidad de los crudos, es usada en la industria petrolera para clasificar los crudos en base a su densidad, la misma se mide a una temperatura de a 60°F (15,56 °C) y se

determina por medio de la ecuación 1, la medición de la gravedad específica se realiza comúnmente mediante el uso de higrómetros o densímetros digitales, los cuales dan los resultados directamente en unidades API, y son métodos normalizados (ASTM D 2997-92, 2006).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{G.E.} - 131,5$$

$$\text{Donde } G.E. = \text{gravedad específica} = \frac{\text{densidad del crudo a } 60^{\circ}\text{F}}{\text{densidad del agua a } 60^{\circ}\text{F}}$$

Ecuación 1. Cálculo de gravedad API (ASTM D 2997-92, 2006)

4.2. Viscosidad

La viscosidad de un fluido es una medida de la resistencia que éste ofrece por fricción ante una fuerza de corte que se aplica, es una de las características más importantes de los hidrocarburos en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica (Barberii, 1998). Las unidades de viscosidad más utilizadas son los *Pascales* (Pa*s) y *mili Pascales* por segundo (mPa*s). Además, el sistema cegesimal aún sigue en uso, siendo la unidad de medida el *centiPoise* (cP). La conversión de unidades entre los dos sistemas es: 1 cP = 1 mPa*s.

Viscosidad relativa: Es la relación de la viscosidad del fluido respecto a la viscosidad del agua. A 20°C la viscosidad del agua es de 1,002 cP (Barberii, 1998).

Viscosidad cinemática: Es equivalente a la viscosidad expresada en cP dividida entre la gravedad específica, a la misma temperatura, y se expresa en Stokes (St) o Centistokes (CSt) (Barberii, 1998).

La viscosidad está estrechamente relacionada con la gravedad específica API, tal como se observa en la figura 2, en la cual se aprecia una viscosidad mayor en compuestos cuyo API es menor (Brown, 2006).

Fluido	η (cP)
Aire	0.01
Metanol	0.50
Agua	1.00
Leche	3.00
Vino	25.00
SAE 10 Aceite	85-140
SAE 20 Aceite	140-120
SAE 30 Aceite	420-650
SAE 40 Aceite	650-900
Miel	10,000.00
Chocolate	25,000.00
Salsa de Tomate	50,000.00
Mostaza	70,000.00
Crema	100,000.00
Mantequilla de maní	250,000.00
Asfalto	500,000.00
Compuestos de caucho	5,000,000.00

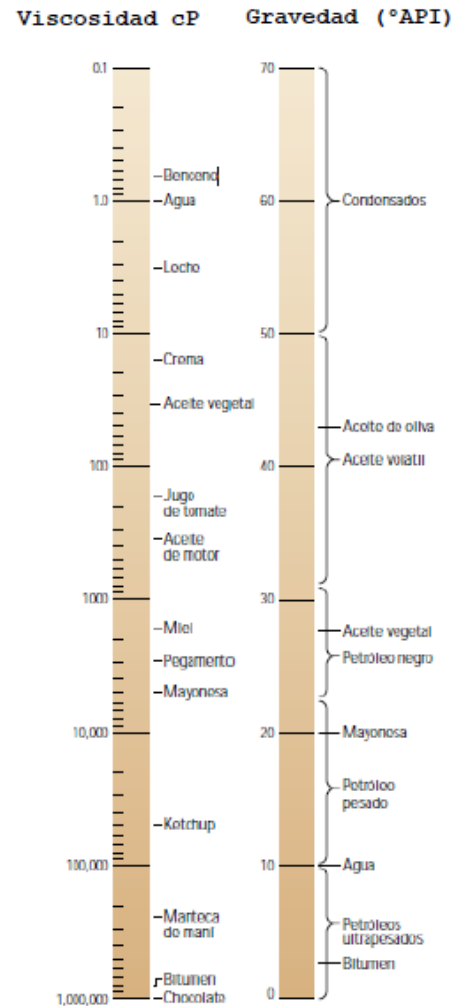


Figura 2. Valores de viscosidad y gravedad API para diversos fluidos a presión y temperatura ambiente (tomado de Brown, 2006).

4.2.1. Comportamiento de la viscosidad de los crudos respecto a cambios de temperatura y presión

La viscosidad de los crudos sufre cambios al modificarse las condiciones de temperatura, presión y la composición. La viscosidad de un crudo se hace menor a medida que incrementa la temperatura (McCain, 1990), y la mayoría de los casos la viscosidad incrementa cuando se incrementa la presión como se observa en la figura 3 (Castillo, 2014).

Las tendencias generales en cuanto la variación de la viscosidad de los crudos son las siguientes (Bergman y Sutton, 2007):

- La viscosidad aumenta conforme: a) disminuye la relación gas/crudo, b) con el incremento del peso molecular de los componentes, c) con el incremento de la presión y d) la disminución de la gravedad API.
- La viscosidad disminuye a medida que la temperatura aumenta.

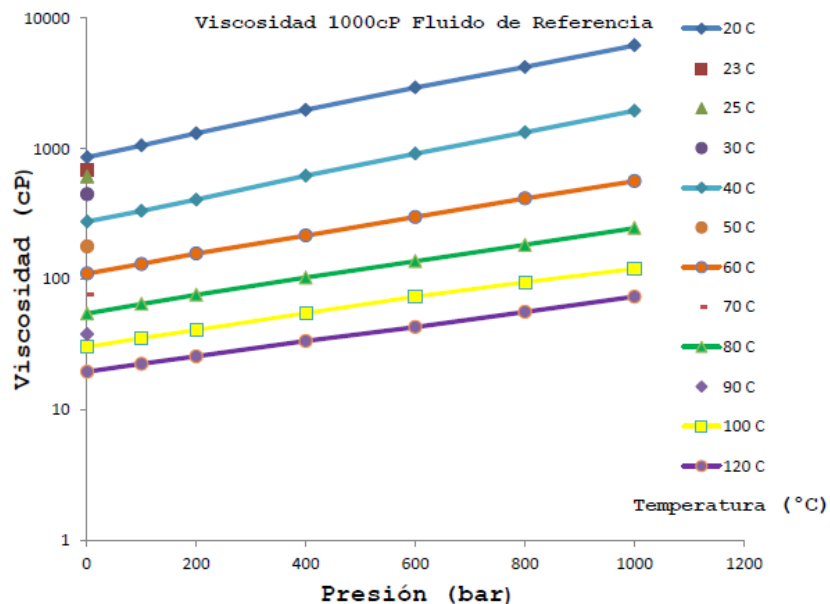


Figura 3. Variación de la viscosidad de una muestra de crudo estándar de 1000 Cp con el cambio de presión sometido a distintas temperaturas (Semi-Log), se puede observar un incremento importante en viscosidad a alta presión y baja temperatura (tomado de Castillo, 2014).

4.2.2. Técnicas de medición de viscosidad en laboratorio

Para medir viscosidad se cuenta con diferentes equipos de laboratorio, los cuales pueden ser reómetros y viscosímetros de diferentes geometrías, algunos de los cuales se presentan a continuación, haciendo énfasis en los viscosímetros capilares, los cuales fueron utilizados para cumplir con los objetivos de esta investigación:

Viscosímetro Electromagnético: este tipo de viscosímetro posee varias gamas de pistones para asegurar cubrir el rango de viscosidades hasta 20.000 cP. La celda y el espacio anular están bajo una fuerza electromagnética que es constante. El movimiento del pistón es controlado y el tiempo que tarda el pistón en recorrer la distancia completa de trayectoria es medido para determinar la viscosidad (Figura 4). Si la viscosidad incrementa el tiempo de recorrido también incrementa. En estas celdas se incluye un detector de temperatura, por lo cual se conoce siempre la temperatura y la viscosidad absoluta para cada punto de medición (Kawata et al., 1993).

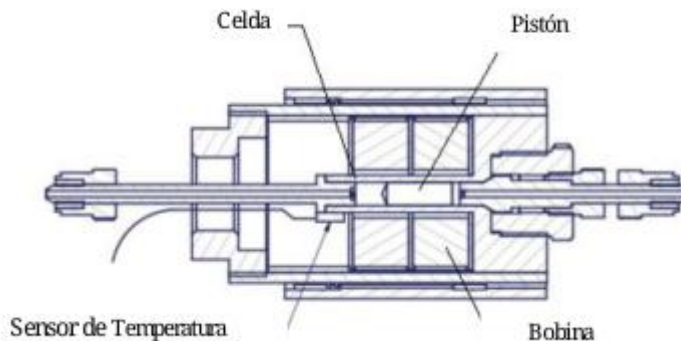


Figura 4. Diagrama de viscosímetro electromagnético (extraído de <https://www.Instrumentos de laboratorio.org>).

Viscosímetro de caída de cuerpo sólido: el principio de estos viscosímetros es el de un cuerpo sólido (pistón) con una geometría cilíndrica que cae debido a que está bajo la fuerza gravitacional a través del fluido estudiado. El fluido está contenido en un espacio anular entre el pistón y el tubo de medición (Figura 5). Durante el tiempo de caída, el pistón se acelerará hasta que la fuerza viscosa sea igual a la fuerza de gravitación, donde se alcanzará la velocidad terminal del

pistón. La velocidad puede obtenerse midiendo el tiempo que le toma al pistón recorrer toda la distancia entre dos puntos de referencia en la celda (Kawata et al., 1993).



Figura 5. Viscosímetro de caída libre (extraído de <https://www.Scribd.com>).

Viscosímetros capilares: el viscosímetro capilar está diseñado para la determinación de la viscosidad de una sola fase de fluidos a condiciones de yacimiento, ya sean líquidos o gases. Estos viscosímetros están basados en la Ley de Pousielle, la cual define la viscosidad de un fluido como función de la caída de presión de un fluido que pasa a través de un capilar con un flujo laminar. Generalmente estos viscosímetros incluyen dos columnas capilares, que sirven para cubrir un rango de viscosidades que abarca de 0,3 cP hasta 10.000 cP (Figura 6). Los valores de presión que se emplean para estos viscosímetros incluyen desde presión atmosférica hasta 10.000 psi (Kawata et al., 1993).



Figura 6. Viscosímetros capilares para líquidos opacos (extraído de <https://www.Cotecno.com>).

5. Procesos que alteran la composición del crudo

Una vez que el crudo es generado y acumulado en una roca yacimiento, puede sufrir eventos de alteración ocasionando cambios en las características originales del mismo. Entre los procesos de alteración que pueden variar la composición de un crudo se tienen, alteración térmica, segregación por gravedad, fraccionamiento evaporítico, desasfaltación, biodegradación y lavado por aguas (Figura 7). Estos procesos influyen en la calidad y el valor económico del crudo (Tissot y Welte, 1984; Thompson, 1987; Allen y Allen, 1990).

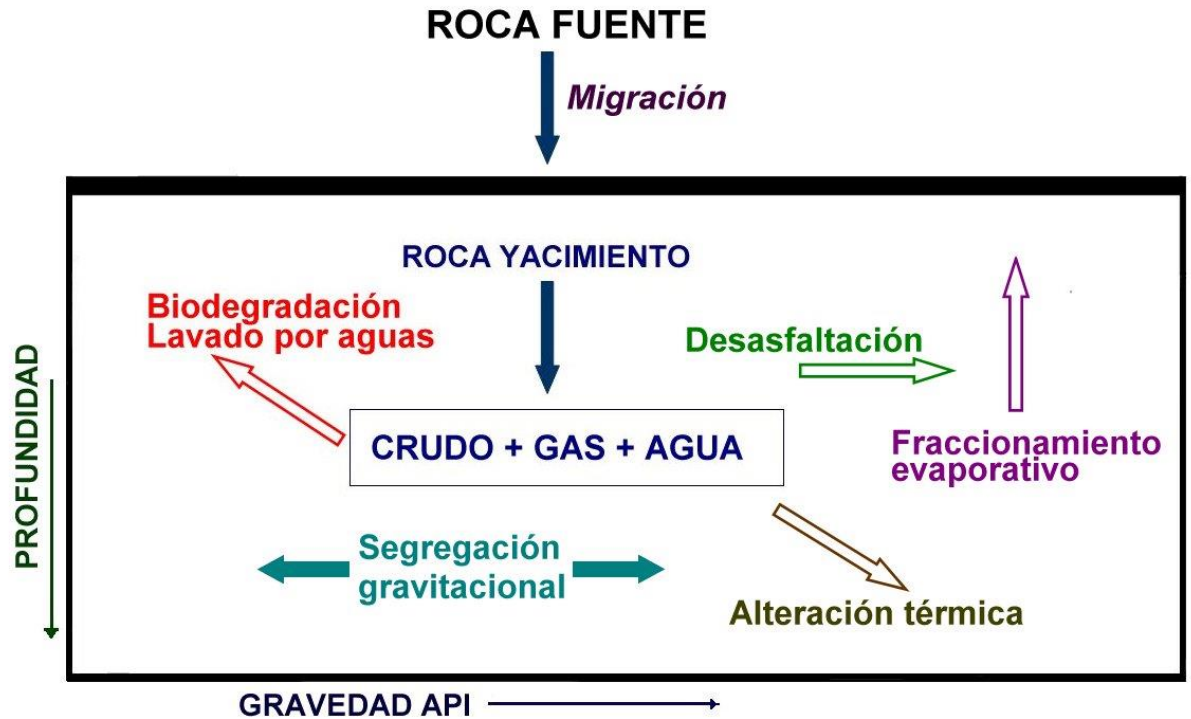


Figura 7. Procesos de alteración del crudo (modificado de Waples, 1981 por López, L, comunicación personal).

A continuación se presenta una descripción de estos procesos, haciendo énfasis en la biodegradación y el lavado por agua; dado que crudos de la presente investigación se encuentran alterados por estos procesos.

5.1. Maduración térmica: 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, tal alteración es producto 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 (Hunt, 1996).

5.2. Segregación por gravedad: 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 (Allen y Allen, 1990). Trae como consecuencia una composición heterogénea del crudo en el yacimiento y un gradiente en la viscosidad y por ende en la gravedad API de la columna de crudo (Hunt, 1996).

5.3. Desasfaltación: Producto de la precipitación de asfaltenos en crudos inestables de gravedad API medios a pesados por la disolución del crudo en grandes cantidades de gas o hidrocarburos livianos de entre a uno a siete átomos de carbono (C_1 a C_7). La presencia de estos compuestos más livianos puede deberse a un proceso de alteración térmica en el yacimiento, por la inyección de gases desde otro yacimiento como resultado de migración secundaria, o por una segunda carga de crudo al yacimiento (Tissot y Welte, 1984).

5.4. Fraccionamiento evaporativo: Consiste en la separación de los fluidos en el yacimiento en una fase gaseosa y una fase residual empobrecida en volátiles. La fase gaseosa y de compuestos volátiles es capaz de migrar hacia un yacimiento de menor profundidad. Una vez ahí, por disminución de la temperatura y la presión se fracciona en dos fases: una gaseosa y un condensado. Recargas secuenciales del crudo residual permiten el establecimiento de un nuevo equilibrio entre la fase gaseosa y la líquida, y así la fase gaseosa migra nuevamente para formar un condensado (Thompson, 1987). Este proceso puede formar yacimientos con condensados ricos en hidrocarburos saturados y aromáticos de baja masa molecular.

5.5. Lavado por aguas: El efecto global del ingreso y egreso de las aguas meteóricas dentro del yacimiento trae como consecuencia la remoción gradual de los constituyentes del petróleo más solubles en agua presentes en el crudo (naftenos y los hidrocarburos aromáticos), generando un enriquecimiento relativo

de la fracción pesada (resinas y asfaltenos) (Evans et al., 1971; Tissot y Welte, 1984). Generalmente las aguas meteóricas dentro del yacimiento contienen microorganismos que producen la alteración por biodegradación en el crudo, es por este hecho que el lavado de aguas y la biodegradación operan generalmente al mismo tiempo (Evans et al., 1971).

5.6. Biodegradación: proceso por el cual el crudo es afectado por microorganismos, se describe en detalle a continuación, ya que es un aspecto relacionado a la viscosidad y el punto central de este Trabajo Especial de Grado.

La biodegradación es el mecanismo por el cual los crudos en los yacimientos son alterados por bacterias, principalmente del tipo aeróbicas, las aguas meteóricas pueden transportar oxígeno disuelto y microorganismos hacia un yacimiento, y el contacto entre ambas fases permite el inicio de la alteración del crudo. La biodegradación es controlada por la actividad biológica, y es por lo tanto un proceso selectivo en el cual los organismos utilizan algunos tipos de compuestos como fuente de energía bajo condiciones aeróbicas (Connan, 1984; Tissot y Welte, 1984). La biodegradación es un proceso cuasi-secuencial, debido a que algunos de los compuestos más susceptibles al ataque, pertenecientes a las familias de compuestos más refractarios hacia el ataque bacterial, pueden ser atacados antes de que las familias de compuestos más fáciles de metabolizar por las bacterias sean completamente destruidos. Es decir es un proceso cinético, resultado de la alteración de algunas clases de compuestos a distintas velocidades de reacción (Peters et al., 2005)

Durante la biodegradación se generan cambios físicos y químicos en el crudo, entre los cuales resaltan (Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005; Larter et al., 2008; López, 2014):

- a. disminución de la gravedad API,

- b. reducción del contenido de hidrocarburos saturados y aromáticos en relación con los compuestos polares, resultado de un enriquecimiento de resinas y asfaltenos,
- c. aumento la viscosidad,
- d. aumento la acidez del crudo,
- e. aumento el contenido de azufre, y la concentración de ciertos metales como V y Ni.

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 una interfase 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. Sin embargo, si se considera que es un proceso que ocurre en el tiempo geológico, las bacterias anaeróbicas pueden tener una contribución apreciable en la alteración del crudo en el yacimiento (Peters et al., 2005). Bajo condiciones anaeróbicas, el oxígeno es obtenido a partir de la reducción del ión sulfato. El sulfuro generado podría reaccionar con el crudo, e incrementar la concentración de azufre (Tissot y Welte, 1984; Peters et al., 2005).

6. Biomarcadores

Los biomarcadores son cualquier compuesto orgánico obtenido de sedimentos, rocas y crudos, cuya estructura molecular básica sugiere un origen relacionado a un producto natural precursor (Mackenzie, 1984). Estas moléculas pueden relacionarse de forma directa con sus precursores biológicos gracias a la preservación de la cadena o esqueleto de la molécula (Figura 8), ya que durante los procesos de diagénesis y gran parte de catagénesis, solo sufre pérdidas de grupos funcionales, hidrogenación o aromatización (Killops y Killops, 2005).

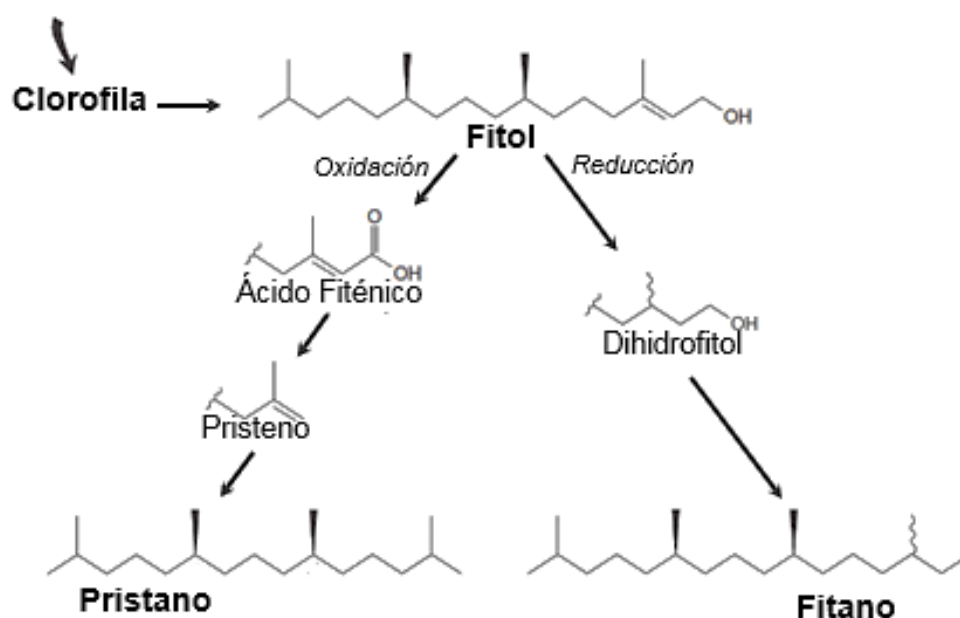


Figura 8. Un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos (tomado de Killops y Killops, 2005).

Las interpretaciones obtenidas a partir del estudio de los biomarcadores, se utilizan en el área de exploración de hidrocarburos para establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente. De esta manera, es posible determinar el origen de la materia orgánica sedimentada junto a la roca fuente, el tipo de ambiente y sus condiciones redox durante la sedimentación, litología y edad de la roca fuente, así como el grado de madurez térmica al momento de generar los crudos y el nivel de biodegradación de estos (López, 2013).

6.1. Biomarcadores como indicadores de biodegradación en crudos.

El uso de algunos biomarcadores en estudios de biodegradación se basa en la susceptibilidad y la resistencia de estos compuestos al proceso de alteración por microorganismos (Mackenzie, 1984; Peters et al., 1993), el orden de alteración de los componentes suele variar dependiendo de si la biodegradación es aeróbica o anaeróbica, el tipo de bacteria presente, y la capacidad de alterar los diferentes componentes del crudo (Wenger et al., 2002), el orden de alteración de los componentes del crudo se ha establecido en diversas escalas de biodegradación. De manera general se establece el orden de susceptibilidad a la biodegradación de la siguiente manera n -alcanos > isoprenoides acíclicos > hopanos (25-norhopanos presentes) \geq esteranos > hopanos ~ diasteranos > esteroides aromáticos > porfirinas (Peters et al., 1993).

7. Escalas de biodegradación.

La primera escala de biodegradación fue propuesta por Volkman et al. (1983), y se basó en la alteración de los compuestos de la fracción de hidrocarburos saturados en el siguiente orden: n -alcanos > pristano y fitano > terpanos > esteranos; luego fueron incluidos en la escala los hidrocarburos aromáticos con el siguiente orden de biodegradación bajo condiciones óxicas: benceno > tolueno > naftaleno > fenantreno >>> hidrocarburos aromáticos policíclicos (Volkman et al., 1984). A partir de entonces se han desarrollado diversas escalas con el fin de caracterizar a más detalle el proceso de biodegradación en los crudos, las cuales se exponen a continuación.

7.1 Escala de Peters y Moldowan (1993) (PM)

Propusieron una escala que permite asignarle un nivel de biodegradación a los crudos basándose en la resistencia de ciertos compuesto ante los procesos de alteración de los mismos (Tabla 4), constituye 10 niveles de biodegradación; suave (1-3), moderada (4-5), fuerte (6-7), muy fuerte (8-9), severa (10). Esta

escala utiliza principalmente compuestos de las fracciones de hidrocarburos saturados como *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos, terpanos y esteranos, junto con esteroides aromáticos.

Tabla 4. Tipo de compuestos y orden de biodegradación de acuerdo a la escala de Peters y Moldowan (1993) (en López, 2013).

Nivel	Grado de alteración
Suave	
1	n-alcanos de baja masa molecular
2	n-alcanos de baja y alta masa molecular
3	No se observan m-alcanos
Moderada	
4	No se observan n-alcanos, sin alteración de los isoprenoides acíclicos
5	No se observan 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 C₂₆- C₂₉)

n-alcanos e isoprenoides acíclicos: los *n*-alcanos son la fracción del crudo más susceptible a la biodegradación, cuando la biodegradación es incipiente se observa la alteración de los *n*-alcanos, los isoprenoides acíclicos pristano y fitano presentan mayor resistencia a la biodegradación que los *n*-alcanos, por lo que son alterados a niveles de biodegradación moderada (Peters y Moldowan, 1993).

Terpanos: los terpanos son alterados en un nivel de biodegradación avanzado, las primeras especies que se alteran de este grupo son los terpanos pentacíclicos, entre estos el 18 α (H)-oleanano y el gammacerano son los más resistentes a la biodegradación (Peters y Moldowan, 1993). La alteración de los

hopanos regulares por desmetilación produce los 25-norhopanos, los cuales son alterados en niveles de biodegradación muy fuerte (Peters y Moldowan, 1993), luego de que los terpanos pentacíclicos, a niveles de biodegradación más severa, ocurre la alteración de los terpanos tricíclicos, con la desmetilación de C-10, de forma similar a los 25-norhopanos, para generar 19-norterpanos tricíclicos (Peters y Moldowan, 1993).

Esteranos: cuando la biodegradación es avanzada (nivel 6 y 7) inicia alteración de los esteranos cuyo orden de alteración es $C_{28} > C_{29} > C_{30} > C_{20} > C_{21}$ > diasteranos, pudiéndose observar además la presencia de 25-norhopanos producto de la desmetilación de los hopanos. Como consecuencia de la alteración de los esteranos regulares de C_{27} a C_{29} , se observa el incremento relativo en la señal de los diasteranos y de los esteranos regulares de baja masa molecular, correspondientes a pregnano (C_{20}) y homopregnano (C_{21}) (Peters y Moldowan, 1993).

Hidrocarburos aromáticos: la susceptibilidad de los hidrocarburos aromáticos decrece con el incremento de anillos aromáticos y aumenta con el número de anillos alquílicos sustituyentes y la posición de estos grupos (Volkman et al., 1984). Para los esteranos aromáticos, la alteración ocurre a un nivel severo de biodegradación (nivel 10), por ende son utilizados ampliamente para realizar correlaciones en crudos altamente biodegradados (Peters et al., 1993). Adicionalmente, los compuestos aromáticos presentan distinta susceptibilidad a la biodegradación dependiendo del número de anillos aromáticos y de la posición de grupos alquílicos sustituyentes en la estructura (Volkman et al., 1984).

6.2. Escala de Wenger et al. (2002)

Esta escala se basa en un grupo más amplio de compuestos con relación a la escala propuesta de Peters y Moldowan (1993), en ella se utilizan los compuestos expuestos en la figura 6, y se denomina el nivel de biodegradación con las categorías *suave*, *moderado*, *fuerte muy fuerte* y *severa* para describir todas las etapas dentro del rango PM 1–10 de forma cualitativa.

En la figura 9 se reflejan los principales cambios en la calidad del crudo tomando en cuenta compuestos con distinta resistencia a la biodegradación (L = ligeramente biodegradado; M = biodegradación moderada; A = biodegradación avanzada). Las flechas indican alteración ligera (líneas punteadas), disminución notable (líneas negras) y eliminación total (extremo de la línea).

Wenger et al. (2002) Escala de Biodegradación de Biomarcadores	I			M			A			Severo			
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
n-alcenos			—————	—————								
Alquil-ciclohexanos			—————	—————								
Isoprenoides			—————	—————								
C₁₄-C₁₆ terpanos bicíclicos				—————	—————							
Hopanos (se forman 25 norhopanos)						—————	—————					
Esteranos						—————	—————					
25 norhopanos u hopanos*								—————	—————			
Diasteranos									—————	—————		
Esteroides aromáticos C₂₆- C₂₉										—————		
Porfirinas												
Metil-y dimetilnaftalenos		—————	—————									
trimetilnaftalenos			—————	—————								
metilfenantrenos			—————	—————								
tetrametilnaftalenos				—————	—————							
dimetilfenantrenos				—————	—————							
metilbifenilos				—————	—————							
etilfenantrenos						—————	—————					
etil-y trimetilbifenilos						—————	—————					

*Los hopanos se degradan sin la formación de los 25-norhopanos

Figura 9. Escala de biodegradación de biomarcadores (tomado de Wenger et al., 2002).

6.3. Escala de Larter et al. (2012) (Manco)

Las escalas de biodegradación antes mencionadas (Volkman, 1983; 1984; Peters y Moldowan, 1993; Wenger et al., 2002) aportan una descripción general útil del nivel de biodegradación en crudos, sin embargo presentan una resolución insuficiente para permitir una caracterización útil de la extensión de la biodegradación en muchos campos de crudos pesados, debido a que las clases de compuestos utilizados en ambas escalas presentan limitaciones al evaluar crudos pesados y extra pesados altamente biodegradados (Larter et al., 2012).

En respuesta a las limitaciones impuestas por las escalas de biodegradación existentes, se desarrolló una escala de resolución más alta que varía aproximadamente a través de los niveles de PM 4-8 denominada escala Manco (*Molecular Analysis and Numerical Classification of Oil*), la cual es útil para describir el grado de biodegradación del crudo pesado y el bitumen de arena en la cuenca sedimentaria del oeste de Canadá y de otros depósitos de crudo pesado y de crudo súper pesado a nivel mundial, entre estos los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (Larter et al., 2012).

El método de determinación del nivel de biodegradación se basa en la identificación de ocho clases de compuestos para definir el nivel de biodegradación correspondientes a los hidrocarburos aromáticos de 1 a 3 anillos (alquiltoluenos, naftalenos, metilnaftalenos, fenantreno y metilfenantrenos), metildibenzotiofenos (MDBT) y esteranos (Tabla 5). El rango de biodegradación se evalúa por compuesto, y presenta valores de MS = 0 a 4, para distinguir de forma cualitativa cinco niveles de biodegradación: no biodegradados (MS = 0), biodegradación somera (MS = 1), biodegradación moderada (MS = 2), biodegradación fuerte (MS = 3) y biodegradación completa o ausencia total de los compuestos (MS = 4). Los valores de MS se utilizan por medio de un algoritmo de función lineal (ecuación 2), el cual proporciona el nivel de alteración del crudo por medio de un valor numérico (MN2) que varía en rango entre 0 y 1000 (Larter et al., 2012).

Para obtener el valor de biodegradación (MN2) se determina el número MANCO1 (MN1), el cual representa una suma algorítmica de la biodegradación de los componentes evaluados (ecuación 2).

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

Ecuación2. Determinación de MN1 (Larter et al., 2012), donde el valor de clase representa el nivel de alteración de cada componente (i). Se pueden definir cinco niveles de valor de clase (0-4): (0) no degradado, (1) poco degradado, (2) medianamente degradado, (3) degradado, (4) muy degradado (Larter et al., 2012).

Tabla 5. Categorías y compuestos utilizados para la escala de Larter et al. (2012), donde (i) es el número de clase asociado a cada compuesto, compuestos más resistentes a la biodegradación poseen un valor de clase mayor.

Numero (i)	Tipo de compuesto	CG-EM valor m/z
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

El numero manco 2 (MN2) se determina mediante la ecuación 3, donde el número de clase de compuestos es el numero de compuestos presentes y el máximo de clase es 1000.

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

Ecuación3. Determinación de MN2 (Larter et al., 2012).

6.4. Escala de Huang (2016)

Surge de la necesidad de entender con más detalle los efectos de biodegradación extrema asociada a los crudos de las arenas bituminosas al noroeste de la cuenca Junggar, China, los cuales presentan la alteración de los diasteranos y los esteroides aromáticos, clasificándose en un nivel de biodegradación extrema (PM 9-10). Las escalas existentes ampliamente utilizadas para describir el grado de biodegradación del crudo (Peters y Moldowan, 1993; Wenger et al, 2002; Larter et al., 2012) tienen una resolución insuficiente a niveles de biodegradación extremos (nivel 8+ en PM), ya que no se ha observado el comportamiento de algunos compuestos resistentes a la biodegradación como los esteranos, los terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos y los terpanos pentacíclicos no hopanoides (Huang, 2016).

En respuesta a las limitaciones expuestas se desarrolla una escala de biodegradación asociada a los componentes presentes en niveles extremos de alteración del crudo, determinando la presencia y ausencia de estos componentes refractarios junto con 25-norhopanos (NH), terpanos 17-nortricíclicos (NTT) y terpano tetracíclico desmetilado C₂₃ (C₂₃NTeT) (Huang, 2016).

Para esta escala se establecen 4 niveles de biodegradación para crudos extra pesados. El nivel extremo 1 se caracteriza por la alteración de pregnanos y terpanos tricíclicos, el nivel extremo 2 se observa la alteración de terpanos tetracíclicos y terpanos pentacíclicos, en el nivel extremo 3 los 25-norhopanos y los terpanos 17-nortricíclicos son alterados en gran medida, y en nivel extremo 4, los únicos componentes que pueden ser observados de este grupo son los terpanos tetracíclicos desmetilados C₂₃ y C₂₉-norhopanos (Huang, 2016).

8. Relación de la biodegradación y viscosidad

La biodegradación es un proceso selectivo, en el cual las fracciones más livianas del crudo son alteradas, dando como resultado un enriquecimiento relativo de las fracciones más pesadas (resinas y asfaltenos), produciendo así un aumento de la viscosidad en los crudos (Larter et al., 2008). Diversos autores han buscado establecer la correlación existente entre el nivel de biodegradación de los crudos con diversos parámetros, en los que se incluye la viscosidad, y se ha podido establecer que si bien la biodegradación es un factor que influye en la viscosidad, existen otros factores que influyen en esta, entre estos la mezcla de crudos, gradientes de profundidad y temperatura del yacimiento, y procesos de alteración secundaria, lo cual dificulta el establecer una clara correlación viscosidad vs biodegradación (Larter et al., 2008; 2012; Visbal y López., 2013). Sin embargo, entender la relación entre biodegradación y viscosidad puede contribuir a establecer estrategias de producción en los yacimientos, ya que si se logra determinar alguna relación entre viscosidad y parámetros derivados de la alteración de crudos por biodegradación (niveles de las escalas, algunos biomarcadores), se podrían establecer estrategias de aplicación de métodos de recuperación secundaria en distintos pozos a través de su viscosidad o el nivel de biodegradación.

ZONA DE ESTUDIO

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) tiene unos 700 kilómetros de largo y de 32 a 100 kilómetros de ancho, representa el borde meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, paralela al río Orinoco, sobre una superficie aproximadamente de 54.000km² (Figura 10), y está dividida en cuatro zonas de exploración y producción las cuales en dirección oeste-este son: Boyacá (Machete), Junín (Zuata), Ayacucho (Hamaca) y Carabobo (Cerro Negro) (Audemard et al., 1985; Barberii, 1998).

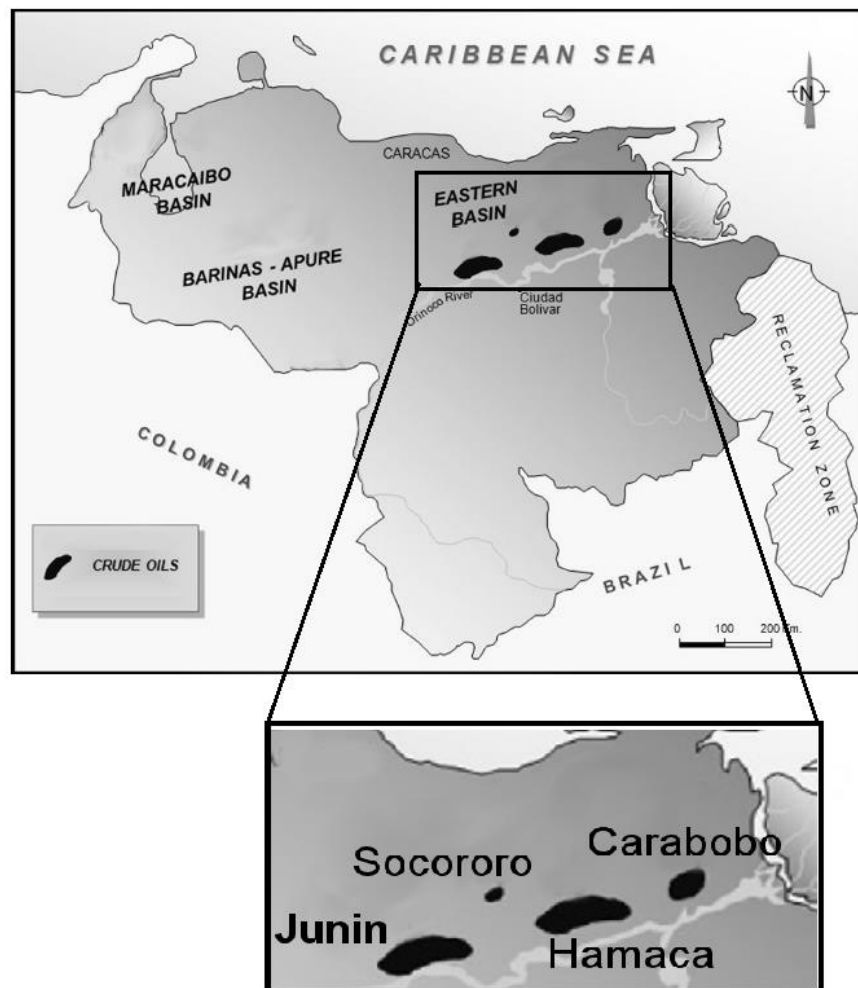


Figura 10. Ubicación de las áreas de estudio: Junín, Hamaca y Socororo (modificado de López y Lo Mónaco, 2017).

1. Descripción de los crudos de la Faja y de Socororo

El área de estudio comprende los yacimientos de crudos pertenecientes a las áreas Junín y Ayacucho de la FPO y del campo Socororo, ubicado al norte de la FPO (Figura 10), estos crudos han sido clasificados como pesados y extra pesados según su gravedad API y como aromáticos-asfálticos según la composición SARA y el contenido de azufre (Tabla 6) (López y Lo Mónaco, 2010; López et al., 2015). Mediante el análisis de biomarcadores, y relaciones V/Ni (Tabla 6) se ha determinado que estos crudos fueron generados a partir de materia orgánica del tipo mixta (marina y terrestre), en una roca fuente del tipo carbonática con posible contribución de rocas siliciclásticas sedimentada bajo condiciones redox variables (anóxico-subóxico) (López y Lo Mónaco, 2010; 2017; López et al., 2015), siendo la principal roca de estos crudos la Formación Querecual (López y Lo Mónaco, 2017).

Diversos autores (López y Lo Mónaco, 2010; 2017; López., 2014; López et al., 2015) han descrito los crudos de la cuenca Oriental como mezclas con diferente nivel de alteración bacteriana, pudiéndose identificar dos episodios de carga de crudo al yacimiento, y que además poseen un nivel de biodegradación que varía entre intermedia a fuerte (Tabla 6), lo cual se explicara a detalle en la sección de antecedentes por ser un tema central de esta investigación.

Tabla 6. Composición SARA, API, relación V/Ni y nivel de biodegradación en crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela. Junín (López y Lo Mónaco, 2010; López, 2014), Ayacucho (López y Lo Mónaco, 2010); Socororo (López et al., 2015) y Carabobo (López y Lo Mónaco, 2010).

Campo	^a SARA (% m/m)	Gravedad API	V/Ni	Nivel de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993)
Junín	S: 5–11 A: 14–45 R + A: 49–75	6,4–9,9°	3,5–5,8	4–5 (moderada) 5–6 (moderada-fuerte) 6–7 (fuerte)
Ayacucho	S: 5–13 A: 27–49 R + A: 45–73	6,4–9,9°	3,4–4,8	4 (moderada) 6–7 (fuerte) 7 (fuerte)
Carabobo	S: 5.2–10.5 A: 14–31 R + A: 63–75	6,4–9,9°	1–5	4 (moderada) 6-7 (fuerte) 7 (fuerte)
Socororo	S: 17–37 A: 32–39 R + A: 30–46	10,0–21,6°	3,6–4,6	4 (moderada) 6–7 (fuerte) 7 (fuerte)

^aS: Saturados, A: Aromáticos, R: Resinas o compuestos NSO, A: Asfaltenos.

ANTECEDENTES

Esta sección contiene una serie de estudios relacionados al problema planteado al inicio de este trabajo, haciendo énfasis en sus objetivos y conclusiones principales, y esta subdividida en dos tipos de estudios, aquellos enfocados en la determinación de correlación viscosidad vs biodegradación, y aquellos estudios enfocados en el estudio de biomarcadores en crudos pertenecientes a la Faja Petrolífera del Orinoco.

Estudios sobre la determinación de correlación viscosidad vs biodegradación

Larter et al. (2008): Estudiaron la variación de la viscosidad a través del tiempo en yacimientos de crudos pesados, tomando en consideración los parámetros temperatura, profundidad, tasa de biodegradación y tasa de cargas de crudos a yacimiento. El estudio permitió determinar que la variación de la viscosidad de los crudos en el yacimiento es altamente influenciada y se puede predecir mediante los efectos competitivos entre la tasa de carga de crudo, las cual incrementan su calidad, y la biodegradación en los contactos agua-crudo, la cual disminuye la calidad y produce grandes gradientes en composición y viscosidad en el yacimiento (Figura 11). Se determinó además que los crudos presentes a mayor profundidad, cercano a la base del yacimiento y a la zona de contacto agua/crudo presentan mayor biodegradación, lo que conlleva a un aumento en la viscosidad.

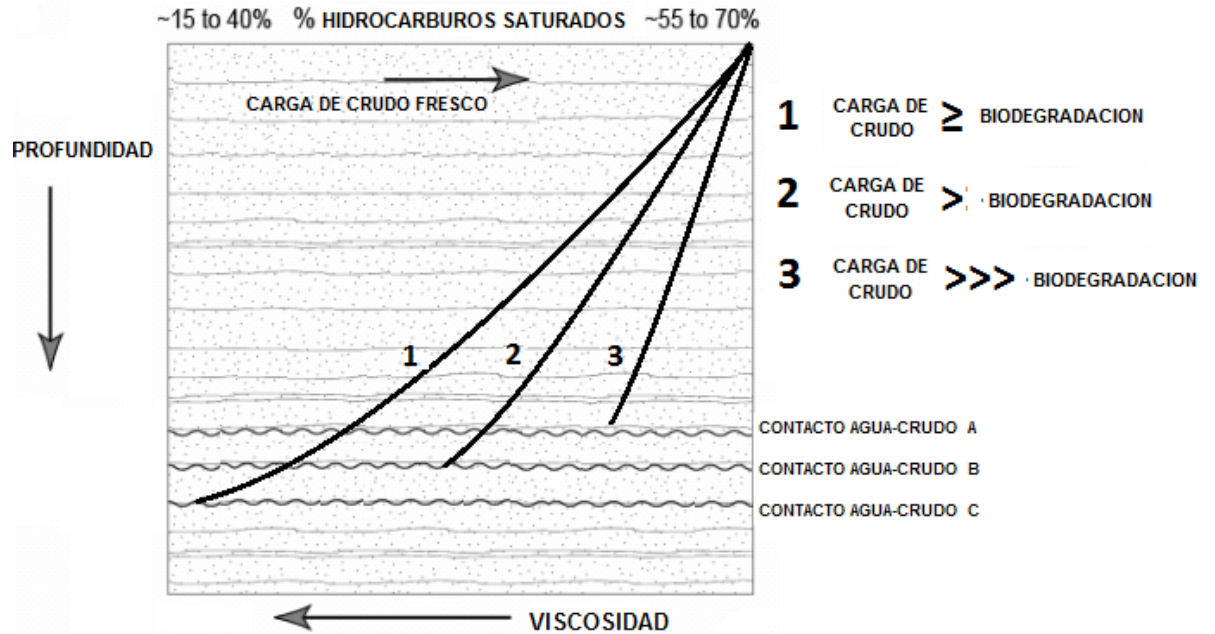


Figura 11. Variación de la viscosidad y contenido de hidrocarburos saturados con relación al cambio de profundidad y a los efectos competitivos entre la tasa de biodegradación y la tasa de crudos al yacimiento. La viscosidad de los crudos aumenta con el incremento de la profundidad, a medida que el crudo es biodegradado al contacto con la fase de agua, y disminuye cuando la tasa de carga de crudos frescos al yacimiento supera la tasa de biodegradación (tomado de Larter et al., 2008).

Larter et al. (2012): propusieron una escala de biodegradación compuesta (escala Manco) que aporta una alta resolución eficaz para el estudio de crudos cuyo nivel de biodegradación es PM 4-8. Dicha escala permite realizar interpretaciones al observar tendencias de degradación aparentemente fuera de secuencia, pudiendo indicar mezclas entre crudos con distinto nivel de biodegradación. En dicho estudio se intentó determinar la relación entre la viscosidad y el nivel de biodegradación, mediante una gráfica cruzada de log₁₀ (viscosidad) frente a MN₂ (Figura 8), el cual permitió inferir que no existe una relación simple entre los parámetros viscosidad y biodegradación, debido a que existen otros factores aparte de la biodegradación que controlan la viscosidad del crudo, siendo el principal de estos la mezcla de crudos.

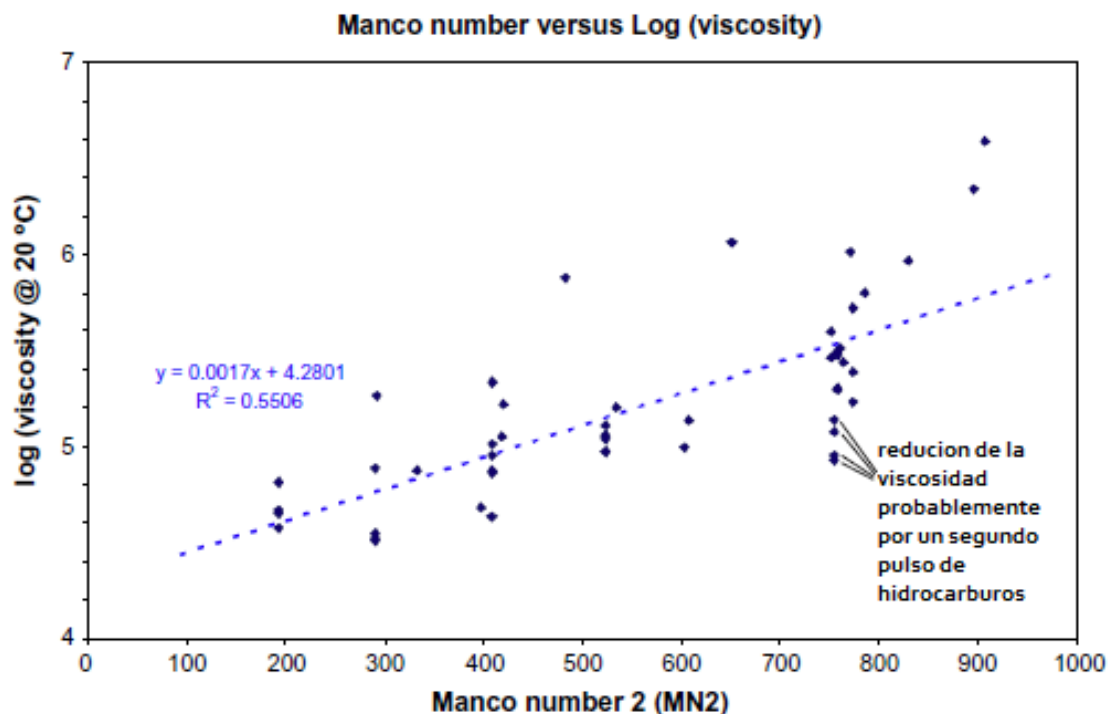


Figura 12. Relación entre la viscosidad y el numero manco (MN2) (tomado de Larter et al., 2012).

Visbal y López (2013): realizó el análisis de 38 muestras de crudos extra pesados en el área Junín, en la Faja Petrolífera del Orinoco, incluyendo análisis de gravedad API, viscosidad, concentración de azufre, composición SARA, biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos, y marcadores aromáticos, con la finalidad caracterizar el crudo en el área y establecer posibles correlaciones entre los parámetros físicos y moleculares. Se clasificaron los crudos como aromáticos-asfálticos, provenientes de una roca fuente carbonática originada en un ambiente de sedimentación anóxico. Se logró evidenciar la correlación existente entre la viscosidad y los parámetros físicos gravedad API y composición SARA; sin embargo, no logra establecer una correlación clara entre la viscosidad y los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados

Bennett et al. (2019): estudiaron la susceptibilidad ante el proceso de evaporación de los componentes del crudo muerto contenido en núcleos cuando han sido sometidos a un almacenamiento prolongado. De este estudio se concluyó que durante el proceso de almacenamiento disminuye la cantidad de volátiles como tolueno y xileno, pero los hidrocarburos de alta masa molecular no son afectados, por lo tanto, sus distribuciones mantienen información sobre el nivel de biodegradación neta, que puede emplearse para estimar la viscosidad el crudo. En base a este planteamiento se desarrolló un método para predecir la viscosidad original de los crudos que han sufrido pérdida de volátiles durante el almacenamiento, haciendo uso de un conjunto de mediciones de propiedades físicas y datos geoquímicos de especies de alta masa molecular obtenidas en núcleos frescos.

Estudios geoquímicos en crudos pertenecientes a la FPO

Alberdi et al. (1996): En su estudio de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco determinaron que el grupo de crudos analizados son del tipo pesado a extrapesado, con alteración de los n-alcanos y los isoprenoides acíclicos pristano y fitano. Basado en la relación V/Ni y el estudio de biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados, separan los crudos en tres grupos genéticos. Dos grupos tienen V/Ni originado de diferentes facies de la roca fuente en el Cretácico Superior, correspondientes a las formaciones Querecual y San Antonio (Grupo Guayuta). Los parámetros de biomarcadores y la relación V/Ni para estos crudo, indican que se originaron rocas fuentes ricas en facies carbonáticas, con un mayor aporte de materia orgánica marina, sedimentada en condiciones reductoras. El tercer grupo presenta bajo V/Ni (promedio = 0,7), contiene 18 α (H)-oleanano, es alto en diasteranos y se originó de lutitas marinas de ambiente deltaico del Cretácico Superior o del Terciario.

López y Lo Mónaco (2010): presentaron un estudio de biomarcadores, composición SARA, y concentración de elementos S, V, Ni, Mo, Cr en crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), incluyendo las áreas Junín, Ayacucho y

Carabobo. Los crudos se clasificaron como aromáticos-asfálticos pesados y extrapesados, y basados en el grado de biodegradación de acuerdo a la escala de PM es posible distinguir tres grupos de crudos. Grupo A con nivel de biodegradación 4, Grupos B con un nivel de biodegradación entre 6 y 7, y Grupo C con nivel de biodegradación 7. Se determinó además que los crudos fueron generados por una roca fuente carbonática, con posible contribución de rocas siliciclásticas a partir de materia orgánica del tipo mixta (marino y terrígena), y a partir de las relaciones V/Ni y Mo/(Mo + Cr) fue posible distinguir tres grupos de crudos, grupo I (V/Ni = 3,7; Mo/(Mo + Cr) = 0,79 y S 3,1), grupo II (V/Ni = 4,4; Mo/(Mo + Cr) = 0,59 y S 3,7), grupo III (V/Ni = 5,2; Mo/(Mo + Cr) = 0,21 y S 2,1-4,6), permitiendo evidenciar que estos crudos pudieron haber sido generados por una roca fuente que se sedimentó bajo condiciones redox variables (desde subóxico-disóxico hasta anóxico-subóxico).

López (2014): determinó el nivel de biodegradación de 11 crudos provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco (área de Junín) haciendo uso de dos escalas de biodegradación. Escala PM (Peters y Moldowan,1993), la cual utiliza principalmente compuestos de las fracciones de hidrocarburos saturados como *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos, terpanos y esteranos, junto con esteroides aromáticos; y la escala de Manco (Larter et al., 2012), la cual considera otros compuestos como alquiltoluenos, naftaleno, metilnaftaleno, fenantreno, alquilfenantrenos y metildibenzotiofenos no incluidos en la escala de biodegradación de PM. Las interpretaciones para ambas escalas se presentan a continuación:

Escala Peters y Moldowan (1993): los crudos presentan ausencia de *n*-alcanos y de pristano y fitano. Adicionalmente, del estudio de esteranos y terpanos se observaron 3 tipos de crudos: 1) crudos que presenta un nivel de biodegradación fuerte (6-7 en escala de PM), basado en la alteración de los esteranos (C₂₇-C₂₉), sin evidencia de alteración de los hopanos

(C₂₉-C₃₀) y homohopanos (C₃₁-C₃₅), 2) crudos con un nivel de biodegradación moderada a fuerte (5-6 en escala de PM) con alteración de esteranos, sin evidencia de alteración de los hopanos (C₂₉-C₃₀) y homohopanos (C₃₁-C₃₅) y 3) crudos con un nivel de biodegradación moderada (4-5 en escala de PM), sin evidencia de alteración de hopanos (C₂₉-C₃₀), homohopanos (C₃₁-C₃₅) y esteranos (C₂₇-C₂₉).

Escala Manco: en los crudos analizados se observó la presencia de fenantreno (C₀F), metilfenantrenos (C₁F), tetrametilfenantrenos (C₄F), dibenzotiofeno (DBT), metildibenzotiofenos (MDBT) y esteroides triaromáticos (ET), pero no presentan tolueno (Tol), naftaleno (Naf), metilnaftalenos (C₁Naf) y dimetilnaftalenos (C₂Naf). La presencia de esteroides aromáticos indica que los crudos no han alcanzado un nivel de biodegradación de 10 en la escala de PM. La distribución de C₀F, C₁F, MDBT y ET es similar en todas las muestras. Sin embargo, los C₄F y los esteranos presentan diferencias en el grado de biodegradación.

Aunque las escalas PM y Manco se basan en diferentes grupos de compuestos, ambas coinciden en la presencia de diferentes niveles de biodegradación para los crudos analizados. Una comparación entre estas escalas permite la determinación del nivel de alteración de ambas clases de compuestos (hidrocarburos saturados y aromáticos) como resultado de la biodegradación. El crudo con el mayor valor en el número de Manco (MN2 = 963) es el más alterado en la escala de PM (nivel 6-7). Los crudos con biodegradación moderada (nivel 4-5) tienen valores de MN2 de 500 y 716, y los que presentan biodegradación moderada a fuerte (5-6) presenta valores de MN2 de 876 y 884. Sin embargo, aunque por ambas escalas los crudos están en el mismo nivel de biodegradación, la escala de Manco permite una mejor determinación del grado de biodegradación mediante el uso de otros compuestos orgánicos.

López et al. (2015) presentaron un estudio geoquímico de los crudos del campo Socororo en la subcuenca Maturín de la cuenca del este de Venezuela. Estos crudos fueron clasificados como aromáticos-asfálticos pesados, según el contenido de azufre, la gravedad API y la composición SARA. De acuerdo con la concentración total de S, V, Ni, análisis de Biomarcadores y relaciones V + Ni y $V/(V + Ni)$ fue posible distinguir 2 grupos de crudos: grupo A ((V + Ni) en el rango 168–208 ppm y relación $V/(V + Ni) = 0.789$) y grupo B ((V + Ni) en el rango 183–350 ppm y relación $V/(V + Ni) = 0.819$), permitiendo inferir que dichos crudos se originaron a partir de varios episodios de carga y biodegradación en el yacimiento. La primera carga fue severamente biodegradada y muchos biomarcadores susceptibles a la degradación (*n*-alcanos, isoprenoides acíclicos, terpanos, metilhopanos, metilesteranos y esteranos) fueron alterados o eliminados por completo. La segunda carga de crudo se sometió a un menor grado de biodegradación y solo los *n*-alcanos muestran una biodegradación significativa. Se determinó además, a partir de las relaciones de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} , C_{22}/C_{21} y C_{26}/C_{25} y hopanos $C_{31}22R/C_{30}Hop$, que los crudos del campo Socororo se originaron a partir de carbonatos marinos o rocas originarias de margas marinas.

López y Lo Mónaco (2017): estudiaron las concentraciones de V, Ni, S y biomarcadores en crudos y rocas provenientes de las cuencas del Lago de Maracaibo, Oriental, y subcuenca de Barinas. Se clasificaron los crudos en 5 grupos mediante las relaciones V/Ni, permitiendo determinar que los crudos podrían estar relacionados a variaciones en el ambiente redox (desde subóxico-disóxico hasta anóxico-subóxico), determinando además variaciones con respecto al tipo de litología y materia orgánica asociada a la roca fuente. Se determinó además, mediante el análisis de Biomarcadores, la presencia de compuestos con diferente susceptibilidad a la alteración microbiana, indicando que estos crudos son mezclas con diferentes niveles de biodegradación, pudiendo identificar, para los crudos de la Cuenca Oriental (áreas Junín, Ayacucho, Socororo y Carabobo) 2 episodios de carga de crudo al yacimiento.,

generados por la misma roca fuente (Formación Querecual) a la misma etapa de madurez (cerca del pico de la ventana del petróleo), lo cual indica que ambas cargas ocurrieron al mismo tiempo.

METODOLOGÍA DE TRABAJO

1. Recolección de muestras

Para cumplir con los objetivos planteados se trabajó con un total de 25 muestras de crudos, 9 del área de Junín, 10 del área de Ayacucho y 6 del campo Socororo, a los cuales en estudios previos, se les determinó el nivel de biodegradación (López y Lo Mónaco, 2010; López et al., 2014; López et al., 2015; López y Lo Mónaco, 2017; López, 2018) y cuyos análisis asociados por área pueden ser observados en el apéndice 1. Las muestras recolectadas, a pesar de estar correctamente almacenadas, pudieron haber sufrido pérdida de volátiles debido a un almacenamiento prolongado de acuerdo a lo expuesto por Bennet et al. (2019). Sin embargo, considerando que la cantidad inicial de volátiles en las muestras era muy baja por ser crudos pesados y extrapesados, y biodegradados, se sugiere que la viscosidad de las muestras no fue alterada de manera significativa durante el almacenamiento.

2. Tratamiento de las muestras

Debido a la presencia de agua y sedimentos, que afectan la medida de la viscosidad (Bennett et al., 2019), era necesario obtener un crudo libre de estas dos fracciones antes de realizar las medidas de viscosidad. Para ello se ensayaron tres metodologías, con el fin de evaluar la más óptima para llevar a cabo la separación del agua y sedimento gastando la menor cantidad de reactivo posible. Las metodologías empleadas se describen a continuación:

2.1. Metodología 1. Separación por centrifugación: Se trasvasaron un total de 2 muestras por duplicado a envases para centrifuga (Figura 13) de aproximadamente 100 mL de capacidad, y fueron sometidas a centrifugación (Figura 14) por 1 hora a 2000 revoluciones por minuto para favorecer la

separación del agua por diferencia de densidad, una vez culminado el proceso de centrifuga, la muestras se dejaron reposar por 24 horas, sin embargo no se observó la separación esperada, permitiendo inferir que el agua en las muestras se encontraba formando emulsión con los crudos.



Figura 13. Envases para centrifuga de 100 mL (extraído de <https://es.aliexpress.com>).



Figura 14. Centrifuga de precisión Durafuge 200V, del Laboratorio de Geoquímica Orgánica – ICT.

2.2. Metodología 2. Separación por adición de tolueno y centrifugación:

Se trasvasaron un total de dos muestras por duplicado a envases para centrifuga de aproximadamente 100 mL de capacidad, agregándose posteriormente tolueno como solvente en proporción aproximada 1:1 (50 mL de crudo por 50 mL de tolueno) con el fin de romper la emulsión entre el agua y el crudo, y se agitó con una varilla de vidrio hasta homogeneizar la mezcla. Seguidamente, las muestras fueron sometidas a centrifugación por 1 hora a 2000 revoluciones por minuto, y se dejó reposar por 24 horas, pudiéndose observar la separación del agua y sedimento del crudo. Posteriormente, las muestras fueron trasvasadas a un balón de destilación de 250 mL y sometidas a roto evaporación (Figura 15) a una temperatura de 80 °C y 69 revoluciones por minuto, con la finalidad de extraer el tolueno de la muestra, seguidamente se dejó reposar la muestra en la campana por 1 semana para asegurar la total evaporación del tolueno, cuya presencia podría alterar la viscosidad original del crudo.



Figura 15. Evaporador Rotativo Fisatom modelo 450-S del Laboratorio de Geoquímica Orgánica- ICT.

2.3. Metodología 3. Separación por ultrasonido y centrifugación: Se trasvasaron un total de dos muestras por duplicado a envases para centrífuga de aproximadamente 100 mL de capacidad, y fueron sometidas a ultrasonido mediante un baño de ultrasonido Transonic Lab-line TPb90 (Figura 16) por 30 minutos para promover el asentamiento de la fase de sedimentos y agua, posterior a esto la muestras fueron sometidas a centrifugación por 1 hora a 2000 revoluciones por minuto para permitir la separación del agua remanente en el crudo, y se dejó reposar por 24 horas, pudiéndose observar la separación del agua y sedimento del crudo.



Figura 16. Baño de Ultrasonido Transonic (extraído de <https://www.scribd.com>).

De la aplicación de estas metodologías, cuya presentación esquematizada se observa en la figura 17, se obtuvo que la 1 no permite separar correctamente la fracción de sedimentos y agua, pero al ensayar las metodologías 2 y 3 se observó para ambas la separación de ambas fases. Sin embargo, se decidió hacer uso de la metodología 3 para llevar a cabo la separación, debido a que el método 2, a pesar de ser ideal para separar agua y sedimento por la adición de tolueno requiere gastar grandes cantidades de reactivo, lo cual conlleva a una pérdida mayor de muestra y por el tiempo que se requiere para eliminar el

tolueno del crudo, ya que su presencia al momento de medir la viscosidad llevaría a valores errados de esta.

Con el fin de determinar la correcta separación de la fase de agua en la muestra, las mismas fueron observadas durante el proceso de medición de la viscosidad, el cual se detalla más adelante; durante dicho proceso se consideró, tomando en cuenta la experiencia del Ingeniero operador del laboratorio donde se realizaron las mediciones, que en aquellas muestras que presentaran agua se observaría la presencia de burbujas a la temperatura de medición (60°C), al no observar la presencia de estas luego de aplicar las metodologías 2 y 3 se infirió que el agua fue casi o totalmente separada del crudo, sin embargo esta inferencia es cualitativa, al igual que la separación de la fase de sedimento, por lo que los valores de viscosidad determinados podrían no ser exactos a los originales.

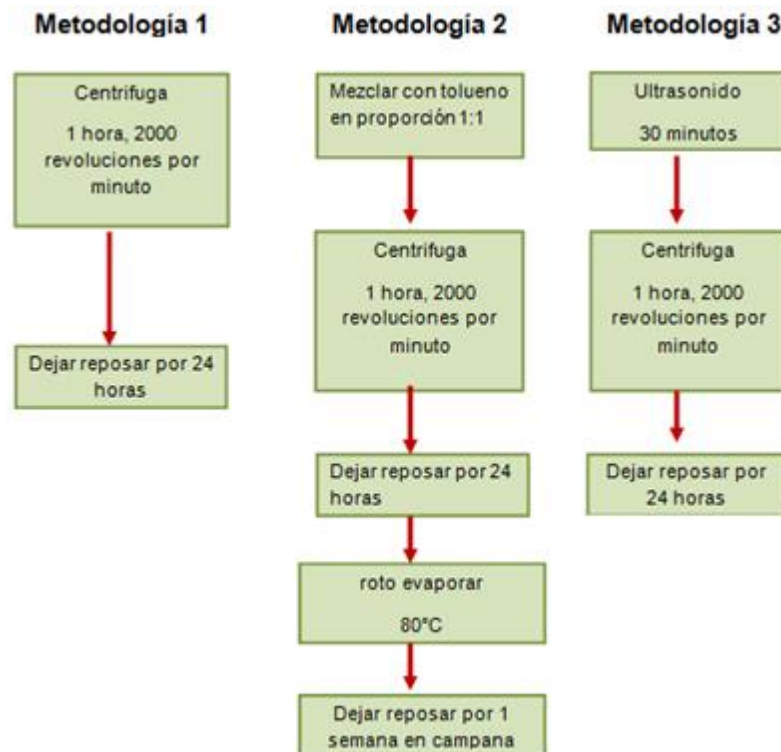


Figura 17. Descripción esquematizada de las metodologías de separación ensayadas.

3. Determinación de la viscosidad cinemática

Para la determinación de la viscosidad cinemática se siguió la norma ASTM D-445-06 que se utiliza en el Laboratorio de Instrumental Analítico de la Escuela de Petróleo de la Facultad de Ingeniería de la UCV, el procedimiento se explica a detalle a continuación:

- ✓ Se selecciono la temperatura de medición general para las 25 muestras, para ello se evaluó el comportamiento de una muestra visualmente viscosa y una muestra con un notable contenido de agua durante el proceso de medición a distintas temperaturas (40°C, 60°C y 90°C), pudiéndose determinar, tomando en cuenta la experiencia del Ingeniero operador del laboratorio, que la temperatura de medición ideal sería 60°C, ya que a temperaturas menores no sería posible determinar la viscosidad de las muestras más viscosas, y a temperaturas mayores existiría el riesgo de que el posible contenido de agua en las muestras se expandiera durante la medición, ocasionando la ruptura de los viscosímetros.
- ✓ Se selecciono la temperatura de medición a utilizar para las 25 muestras en conjunto, para esta investigación se eligio una temperatura de 60°C tomando en consideración.
- ✓ Se seleccionó el tipo de capilar a utilizar por muestra tomando en cuenta la viscosidad de la misma, para las muestras menos viscosas fueron utilizados viscosímetros con un grosor de capilar entre 300-350; en cambio, para aquellas muestras de alta viscosidad fue necesario utilizar viscosímetros con un grosor de capilar entre 500-650 (Figura 18(a)).
- ✓ Se trasvasó la muestra al capilar hasta la marca de llenado, y se colocó un tapón en la parte superior derecha del capilar para evitar que la

muestra fluya libremente antes de iniciar el proceso de medición (Figura 18(b)). Para aquellas muestras altamente viscosas fue necesario calentar previamente a la temperatura de medición (60° C), para facilitar el trasvase del crudo al capilar.

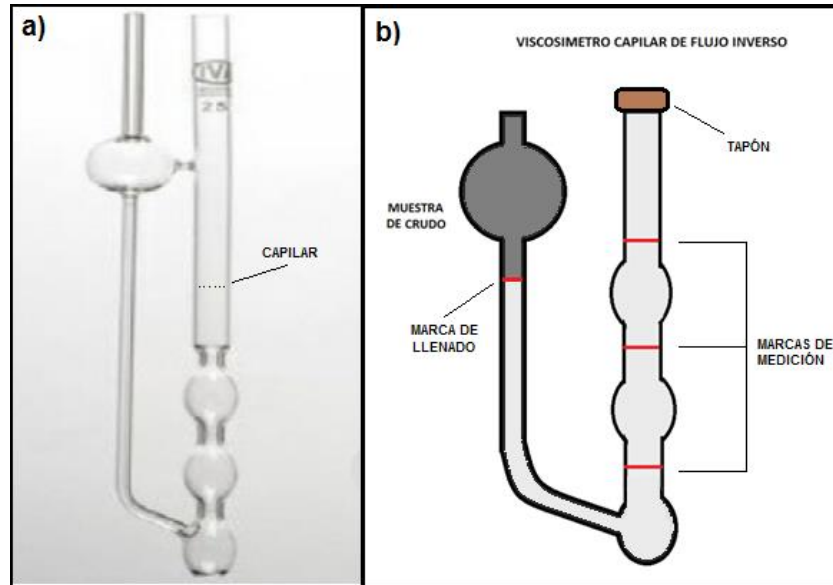


Figura 18. (a) Viscosímetro capilar de flujo inverso CANON-FENSKE 500 (<https://www.Amazon.com>). **(b)** Ilustración del proceso de llenado en un viscosímetro capilar.

- ✓ El capilar con la muestra fue introducido dentro de un baño de viscosidad cinemática, dejándose ambientar en este por 30 min. a la temperatura de medición, teniendo esta un valor de 60°C para todas las mediciones (Figura 19).



Figura 19. Viscosímetro capilar con la muestra de crudo a analizar, sumergido en un baño de viscosidad cinemática Koehler KV 300 series que opera entre 20-150 °C, en proceso de ambientación previo a la medición de la viscosidad. Equipo del Laboratorio de Instrumental Analítico de la Escuela de Ingeniería del Petróleo de la Facultad de Ingeniería de la UCV.

- ✓ Una vez ambientada la muestra a 60°, se quitó el tapón, permitiendo que la misma fluyera libremente a través del viscosímetro, y se midieron los 2 tiempos de flujo (tiempo de recorrido entre dos marcas) en segundos. Donde el primer tiempo de flujo (T1) representa el tiempo que tarda la muestra en recorrer la distancia entre las marcas 1 y 2, el segundo tiempo de flujo (T2) representa el tiempo que tarda la muestra en recorrer la distancia entre las marcas 2 y 3 (Figura 20).

- ✓ Una vez medidos los tiempos de flujo se calculó el valor de la viscosidad (mm^2/s) de la muestra para los dos recorridos (V1 y V2) mediante la ecuación 4; seguidamente, se determinó el valor promedio entre ambas viscosidades calculadas (V12), y se tomó este valor como la viscosidad promedio de la muestra (ecuación 5).

$$V1 = C1 \times T1$$

$$V2 = C2 \times T2$$

$$V12 = \frac{V1+V2}{2}$$

Ecuación 4. Calculo de la viscosidad cinemática para los recorridos 1 y 2 (ASTM D-445-06, 2000).

Ecuación 5. Calculo de la viscosidad cinemática promedio, a partir de la viscosidad asociada a los recorridos 1 y 2 (ASTM D 2997-92, 2006).

Donde:

V1 y V2 = viscosidad (mm²/s) de la muestra para los recorridos 1 y 2

C1 y C2 = constante de calibración (mm²/s²) para los recorridos 1 y 2

T1 Y T2= tiempos de flujo(s) medido para los recorridos 1 y 2

V12= Viscosidad promedio (mm²/s) determinada a partir de V1 y V2.

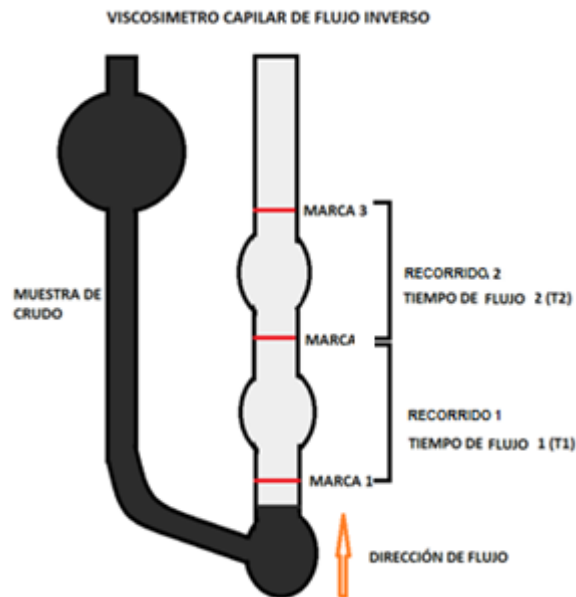


Figura 20. Procedimiento de medición del tiempo de flujo para un viscosímetro de flujo inverso.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el segmento ubicado a continuación se presentan los resultados y su discusión, obtenidos en el análisis de 25 muestras de crudo provenientes de las áreas Junín, Ayacucho y del campo Socororo.

1. Interpretaciones de los valores de viscosidad

Los crudos analizados comprenden dos áreas de la FPO, correspondiente a Junín y Ayacucho, y el campo Socororo, los pozos analizados presentan una notable diferencia en el intervalo de valores de viscosidad (Tabla 7). Los crudos pertenecientes a las áreas Junín y Ayacucho presentan los valores de viscosidad más elevados (Junín: 4617 – 26496 cST; Ayacucho: 398 – 9610 cST), característicos en muestras de crudos pesados y extrapesados. Por otra parte, los crudos de Socororo presentan un intervalo de viscosidad menor en comparación a las antes mencionadas (Socororo: 62 – 1416 cST), comunes en crudos medios y pesados. La dispersión de los valores de viscosidad para las tres áreas (apéndice 2) denota una heterogeneidad composicional en los yacimientos, la cual puede deberse, según diversos autores (López, 2014; López et al., 2015; López y Lo Mónaco, 2017) a la presencia de múltiples cargas de crudo al yacimiento biodegradados y con distinto nivel de alteración, en otras palabras, la variación de la viscosidad en los crudos de estas áreas es controlada principalmente por los efectos competitivos entre el proceso de biodegradación, el cual produce un aumento de la viscosidad, y los procesos de carga al yacimiento, los cuales aumentan la calidad del crudo, y de manera secundaria se pueden considerar los efectos de la profundidad, gradiente de temperatura y procesos de alteración secundaria en el yacimiento (Larter et al., 2008). Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 7, la variabilidad en la viscosidad no se refleja en los valores de gravedad API, ya que para crudos de distintas viscosidades, su gravedad API puede ser similar.

Tabla 7. Valores de viscosidad, profundidad y grados API de las muestras de crudos para las áreas Junín, Socororo y Ayacucho (López y Lo Mónaco, 2010; López, 2014; López et al., 2015).

Pozo	Viscosidad(mm ² / s)(cST) @ 60° C	Profundidad (m)	°API @ 60°
Junín			
VD-02	15655	439,8	8,3
IC-02	24952	A	8,5
XA-10	10143	324,0	9,2
VB-11	4617	316,4	8,4
IC-09	26496	A	A
VC-03	17901	427,3	9,0
VD-14	4828	340,1	9,0
VD- 22	10970	A	A
IF- 08	15304	372,1	8,4
Socororo			
SOC- 03	158	A	17
SOC- 05	1416	A	12
ES- 451	105	A	17
ES- 401	102	A	16
ES- 420	218	A	13
SOC- 04	62	A	17
Ayacucho			
C3C03	1454	A	A
MFC- 173	4575	A	A
MFB- 898	398	A	A
MFB- 944	6179	A	A
H5A- P26	9087	A	A
MFM- 29	5867	A	8,5
KI- PO3	9415	A	8,3
MFB- 484	4458	A	A
G5- P05	6105	A	A
MFB-551	9610	A	A

A: no se determinó

2. Variación de la viscosidad en función de API y profundidad

Al construir el gráfico entre viscosidad expresada en escala logarítmica y la gravedad API (Tabla 7) se observa una relación no lineal entre ambos parámetros, pero con la tendencia en que a medida que aumenta la gravedad API disminuye la viscosidad (Figura 21), controlada esta variación por la viscosidad ya que la gravedad API es poco variable. Sin embargo, en el área de Socororo se puede observar una clara variación de los grados API con el cambio de la viscosidad, donde los crudos de menor viscosidad y densidad pertenecen a los pozos SOC-05 (viscosidad: 1416 cST; API: 12) y ES-420 (viscosidad: 218 cST; API: 13), y los de mayor viscosidad y densidad pertenecen a los pozos (SOC-03 SOC-04, ES-451, ES-401) con un grado API asociado entre (12-17 °API). Estos crudos se clasifican como pesados.

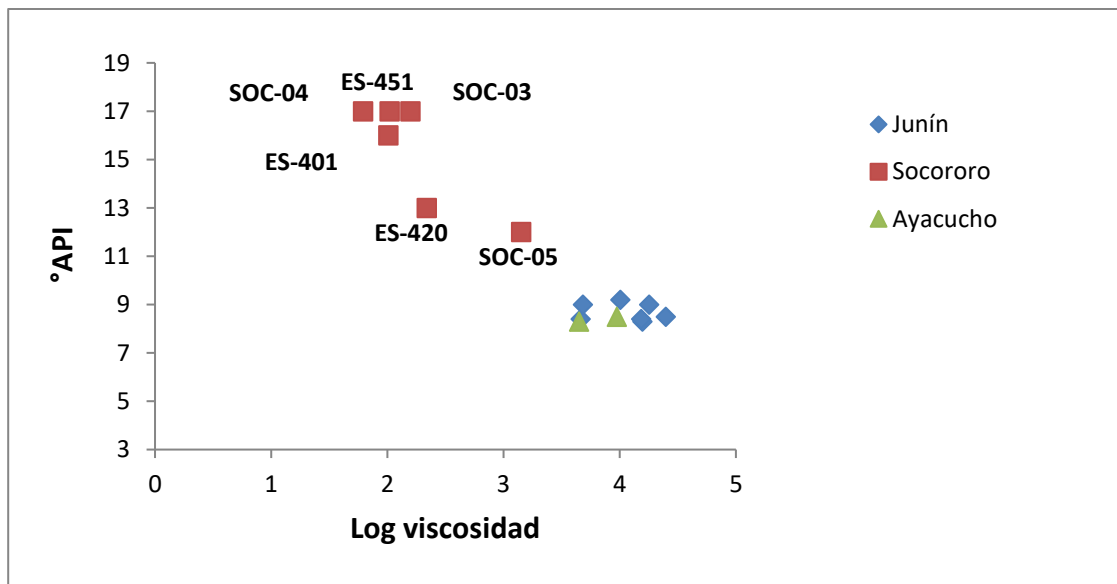


Figura 21. Gráfico de correlación entre la viscosidad, expresada en escala logarítmica y el grado API para los crudos de Junín, Ayacucho y Socororo.

En la gráfica de la figura 22, se observa con más detalle la relación entre la viscosidad y gravedad API para los crudos del área Junín y Ayacucho, pudiéndose notar que no existe variación de la gravedad API con el incremento

de la viscosidad, por el contrario, se observa que entre los rangos de viscosidad para estos crudos (4617 – 26496 cST) los grados API no varían de forma predecible con respecto a este, presentando valores entre (8,3-9,0 °API); es decir, pueden ser observados crudos con una notable diferencia de viscosidad pero con un grado API similar, como es el caso, por ejemplo, de las muestras VD-14 (viscosidad: 4828 cST; API: 9,0) y VC-03 (viscosidad: 17901 cST ; API: 8,4) (Tabla 7), presentando estos un factor de aumento en viscosidad del 270%; demostrando lo expuesto por Larter et al. (2012), que la variación de la viscosidad en los crudos depende no solo del peso molecular, el cual es análogo a la gravedad API, sino también de la variación de isómeros presentes en los crudos.

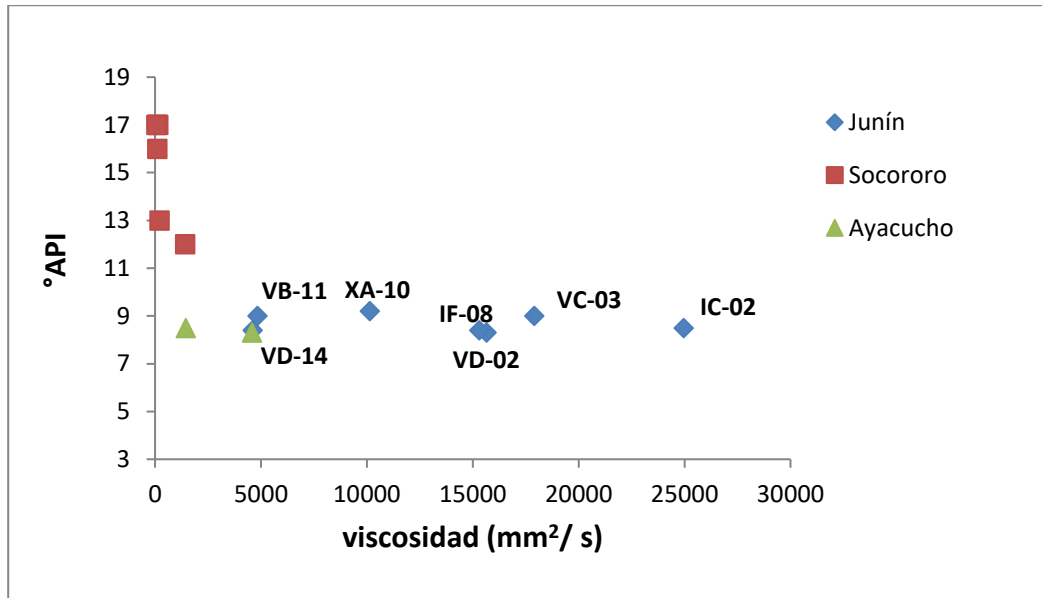


Figura 22. Gráfico de correlación entre la viscosidad y el grado API para los crudos de Junín, Ayacucho y Socororo.

Al relacionar la gravedad API con el cambio de profundidad (Figura 23.a) se observa que para el área Junín, la gravedad API no varía de forma predecible con la profundidad, observándose crudos con similar API y distinta profundidad y viscosidad, como es el caso entre IF-08 (viscosidad: 15304 cST; profundidad: 372 m ; API: 8,4) y VB-11 (viscosidad: 4616 cST; profundidad: 316 m; API: 8,4) (Tabla 7),

y extrapesados; por otro lado, al relacionar la viscosidad con la profundidad (Figura 23.b) se observa que la viscosidad posee cierta tendencia a aumentar con la profundidad, esto se debe a que la profundidad favorece la cercanía a la zona de contacto agua/crudo, el cual promueve la biodegradación y posterior aumento de la viscosidad (Larter et al., 2018). Las interpretaciones ya expuestas en la figura 23 permiten demostrar, en conjunto a lo observado en la figura 21, que el verdadero parámetro a considerar a la hora de evaluar la heterogeneidad de yacimientos de crudos pesados y extrapesados para aplicar recuperación mejorada es la viscosidad.

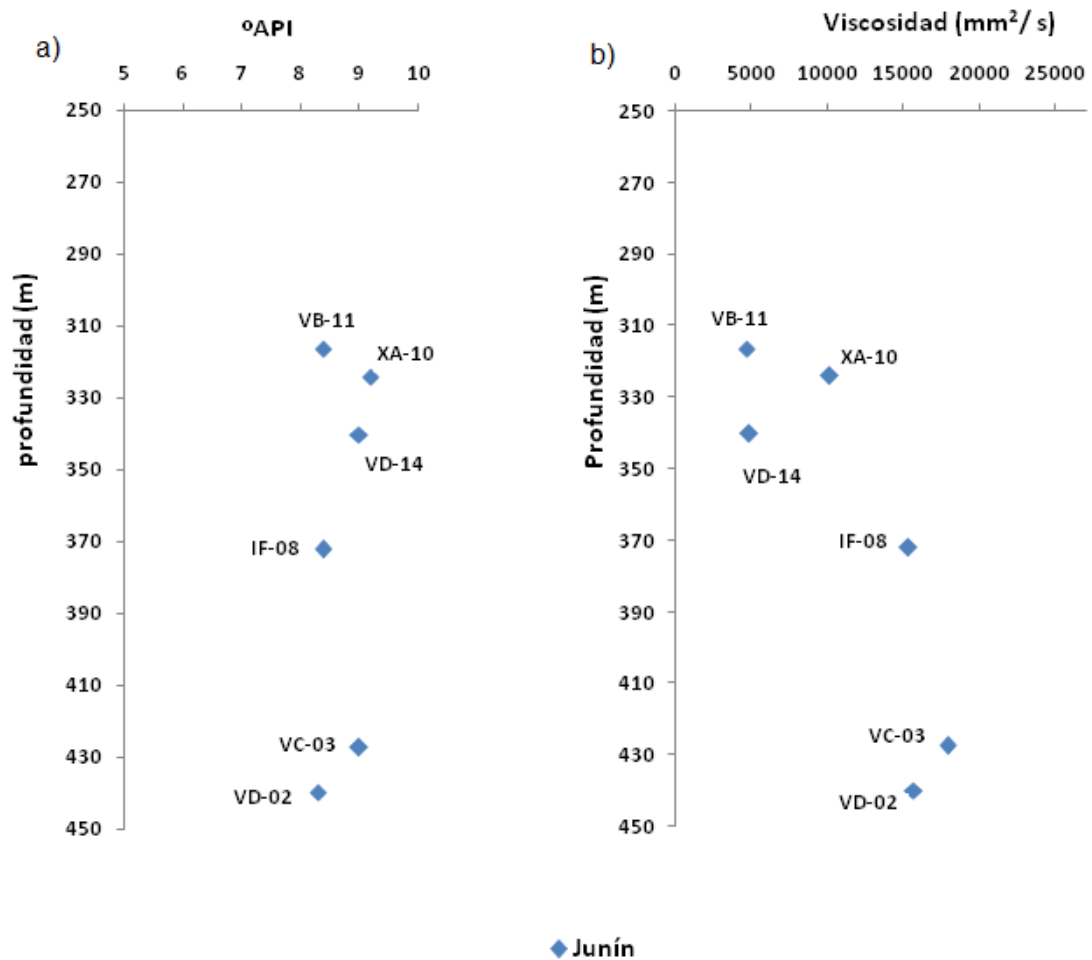


Figura 23. Gráfico de correlación entre la variación de la profundidad Vs (a) API y (b) viscosidad, para los crudos de Junín.

3. Variación de la viscosidad en función de la biodegradación

La relación entre la viscosidad y el nivel de biodegradación se llevó a cabo mediante las escalas PM (Peter y Moldowan, 1993) y Manco (Larter et al., 2012), utilizando para ello los datos de biodegradación de diversos trabajos previos expuestos en la Tabla 8. Las interpretaciones obtenidas se exponen a continuación.

Tabla 8. Valores de viscosidad y biodegradación de las muestras de crudos para las áreas Junín, Socororo y Ayacucho (López, 2014; López et al., 2015).

Campo	Pozo	Viscosidad(mm ² / s)(cST) @ 60° C	Nivel de biodegradación	
			Escala de Peter y Moldowan (1993)	Escala MANCO
Junín	VD-02	15655	4 - 5	500
	IC-02	24952	6 - 7	963
	XA-10	10143	5 - 6	884
	VB-11	4617	5 - 6	876
	IC-09	26496	A	A
	VC-03	17901	5 - 6	876
	VD-14	4828	4 - 5	500
	VD- 22	10970	A	A
	IF- 08	15304	4 - 5	500
Socororo	SOC- 03	158	3 - 4 y 7 - 8 (mezcla de crudos)	932
	SOC- 05	1416		715
	ES- 451	105		687
	ES- 401	102		687
	ES- 420	218		931
	SOC- 04	62		934
Ayacucho	C3C03	1454	3 - 4 y 7 - 8 (mezcla de crudos)	A
	MFC- 173	4575		A
	MFB- 898	398		A
	MFB- 944	6179		A
	H5A- P26	9087		A
	MFM- 29	5867		A
	KI- PO3	9415		A
	MFB- 484	4458		A
	G5- P05	6105		A
MFB-551	9610	A		

A: no se determinó

Tomando en cuenta la escala PM, los crudos de Junín presentan un grado de biodegradación variable entre 4 (moderada) – 7(fuerte), y los crudos de Socororo y Ayacucho presenta valores entre 7–8 (fuerte), al observar la gráfica de correlación entre viscosidad y biodegradación en la escala PM (Figura 24) se puede notar que para las áreas Socororo y Ayacucho no es posible establecer una relación entre estos dos parámetros, debido a que estos crudos son mezclas, tal como lo definen López y Lo Mónaco (2010); López et al. (2015), razón por la cual pueden observarse que los crudos de Socororo y Ayacucho poseen el mismo nivel de biodegradación en la escala PM (7-8) pero con una viscosidad muy variable (63 – 1416 cST y 398 – 9610 cST respectivamente) (Tabla 8), por lo que es necesaria una escala de mayor resolución para evaluar la variación de la viscosidad de estos crudos frente a la biodegradación.

Para los crudos de Junín no se observa una relación clara entre la viscosidad y la biodegradación expresada en la escala PM (Figura 24), sin embargo pueden observarse grupos de crudos con igual grado de biodegradación pero con una notable variación de la viscosidad. Grupo 1: crudos VB-11 (4617 cST), XA-10 (10143 cST) y VC-03 (17901 cST) con biodegradación fuerte (5-6 PM); y Grupo 2: crudos VD-14 (4828 cST), IF-08 (15304 cST) y VD-02 (15655 cST) con biodegradación moderada (4-5 PM); la presencia de crudos con el mismo nivel de biodegradación y distinta viscosidad en esta área es evidencia de un evento de mezcla de crudos, el cual no fue detectado en los crudos de Junín a través del estudio de los biomarcadores (López, 2014), por lo que sería recomendable asegurar mediante el análisis de biomarcadores si hay mezclas de crudos para el área Junín. Si bien la escala de Peter y Moldowan (1993) puede ser utilizada para observar tendencias en relación a la viscosidad, no permite evaluar de forma clara crudos que han sufrido notables procesos de mezcla.

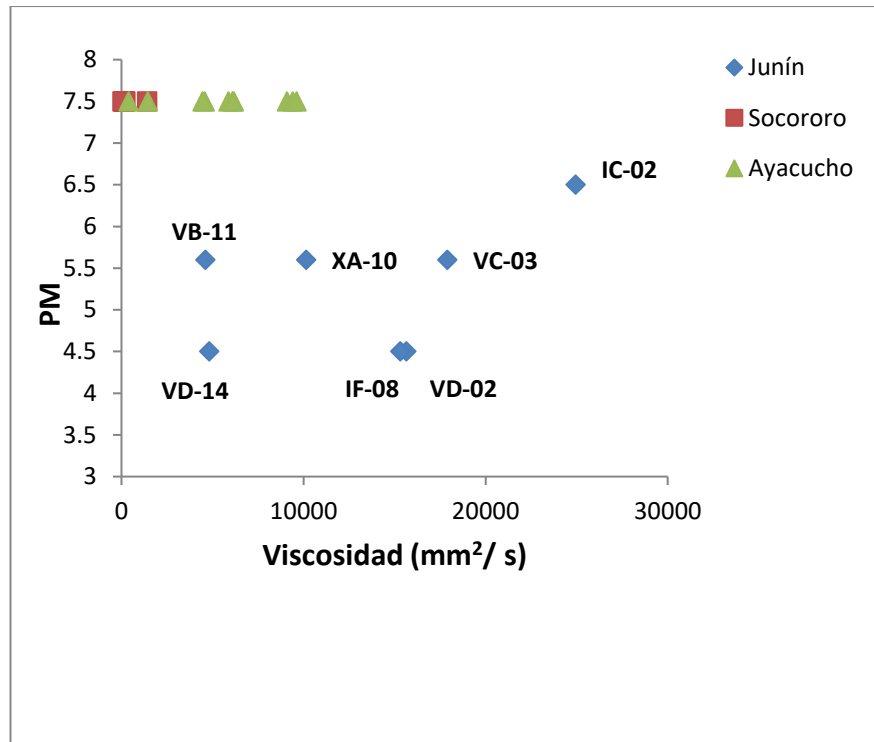


Figura 24. Relación entre la viscosidad y el nivel de biodegradación, expresado en la escala de Peters y Moldowan (1993) de las áreas Junín, Ayacucho y campo Socororo.

La relación viscosidad vs biodegradación en la escala Manco se llevó a cabo mediante la construcción de un gráfico de correlación propuesto por Larter et al. (2012) (Figura 25) haciendo uso de las muestras de crudo pertenecientes a las áreas Junín, los cuales se les realizó análisis de biomarcadores y calculo de numero Manco (López, 2014) y Socororo, los cuales se les realizo análisis de biomarcadores por el método de iones totales (López, 2015) el cual permitió identificar la presencia, ausencia o nivel de biodegradación para los biomarcadores necesarios para la determinación del numero Manco. Tomando en cuenta la escala de Manco los crudos de Junín presentan un grado de biodegradación variable entre 500 (moderada) – 963 (fuerte), y Socororo presenta valores entre 715 (fuerte) – 934 (fuerte).

Para Junín y Socororo, la dispersión del grafico de correlación (Figura 25.a) denota que no existe una relación simple y lineal entre los parámetros de

viscosidad y la biodegradación. Sin embargo, pueden observarse grupos de crudos con similar número Manco pero con viscosidades distintas, este comportamiento puede ser observado, para Socororo, entre los crudos de los pozos SOC-04 (MN2 = 934, viscosidad = 621 cST), SOC-03 (MN2 = 932, viscosidad = 158 cST) y Es-420 (MN2 = 931, viscosidad = 218 cST) (Tabla 8), y para Junín entre los crudos de los pozos VB-11 (MN2 = 876, viscosidad = 4616 cST), VC-03 (MN2 = 876, viscosidad = 17900 cST) y XA-10 (MN2 = 884, viscosidad = 10142 cST). Esta tendencia permite evidenciar que el principal factor que controla la variación de la viscosidad en estas áreas es la mezcla de crudos, en conjunto con la biodegradación, y también influye la heterogeneidad composicional en las áreas de estudio (Larter et al., 2008).

Se observa además que los crudos pertenecientes a Socororo tienden a presentar un nivel de biodegradación mayor y valores de viscosidad mucho menores a los crudos del área Junín: Socororo (viscosidad: 62 - 1416 cST; MN2: 715 - 934), Junín (viscosidad: 4617 - 24952 cST; MN2: 500 - 963) (Tabla 8), lo que demuestra que los yacimientos de Socororo han sido altamente afectados los procesos de mezclas de crudos, razón por la cual no pueden ser caracterizados mediante la escala de biodegradación de PM, por lo menos en la primera carga de crudos y su biodegradación.

En base a lo antes discutido, se concluye que la escala Manco no permite establecer una relación clara entre el nivel de biodegradación y la viscosidad en los yacimientos de crudos de la Faja Petrolífera y Socororo, debido a que al ser estos productos de mezclas poseen una gran heterogeneidad en composición, Sin embargo, esta escala demuestra ser una herramienta útil para determinar la existencia de mezcla de crudos.

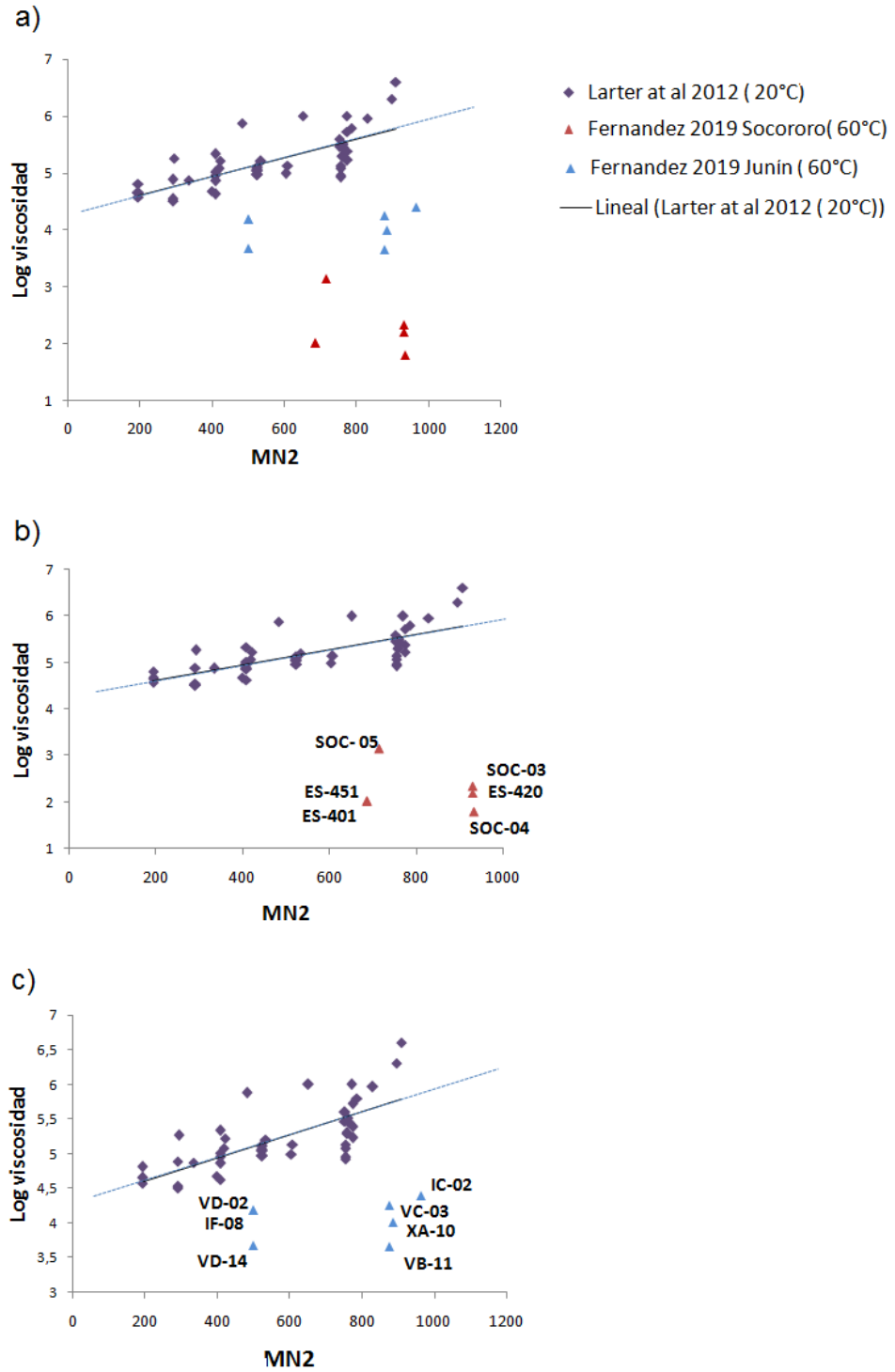


Figura 25. Relación entre la viscosidad y el numero manco (MN2) comparada con la relación de Larter et al. (2012). (a) todos los crudos, (b) crudos Socororo y c) crudos Junín.

4. Relación entre las escalas de biodegradación de Peter y Moldowan (1993) y Manco para las áreas Junín y Socororo

Para determinar la relación entre las escalas PM y Manco para el área Junín se comparó la variación de esta dos escalas frente a la variación de la viscosidad (Figura 26.a) y frente a la variación de la profundidad (Figura 26.b). Para Socororo no fue posible establecer la relación entre ambas escalas puesto que los crudos de esta área han sufrido un extenso proceso de mezclas.

Al evaluar la relación biodegradación vs viscosidad para ambas escalas (Figura 26.a), se observa un patrón de distribución similar, sugiriendo que ambas escalas se pueden relacionar numéricamente, permitiendo reconocer, para los crudos de Junín analizados, tres niveles de biodegradación: crudo IC-02 con biodegradación fuerte (6-7 PM; MN2= 963), crudos VB-11, XA-10 y VC-03 con biodegradación moderada/ fuerte (5-6 PM ; MN2= 876 - 884); y crudos VD-14, IF-08; VD-02 con biodegradación moderada (4-5 PM; MN2 = 500), además, para ambas escalas es posible reconocer la variación de la viscosidad producto de la mezcla de crudos, como ya se explicó anteriormente.

Al evaluar la variación del nivel de biodegradación, frente a la profundidad (Figura 26.b) tomando en cuenta la variación de la viscosidad (Figura 26.a) no se observa una clara relación entre los parámetros viscosidad, profundidad y biodegradación, pudiéndose observar crudos con una amplia variabilidad de viscosidad y profundidad pero con igual nivel de biodegradación , sin embargo se observa que los crudos tienden a presentar mayor viscosidad a mayores profundidades, esto podría deberse a que a menores profundidades a menores profundidades se favorece el proceso de mezcla de crudos, el cual tiende a disminuir la viscosidad de los crudos, sin embargo esta deducción debería ser corroborada con la información de la distancia entre pozos y la cercanía de la zona de contacto crudo/agua . A partir de esta analogía se puede sugerir que los yacimientos de crudos de Junín pudieron haber sufrido procesos de mezcla posterior a la biodegradación, generando un gradiente de viscosidad en función

a la profundidad, el cual puede ser observado claramente en la figura 26.b, sin embargo, esta interpretación debe ser corroborada con un estudio más detallado de biomarcadores.

Debido a la heterogeneidad composicional y complejidad observada en los crudos estudiados, se concluye que los yacimientos de crudos extrapesados que son mezclas de crudos con distinto grado de biodegradación requieren un estudio individual detallado de los pozos para poder interpretar cual es el método de recuperación aceptable.

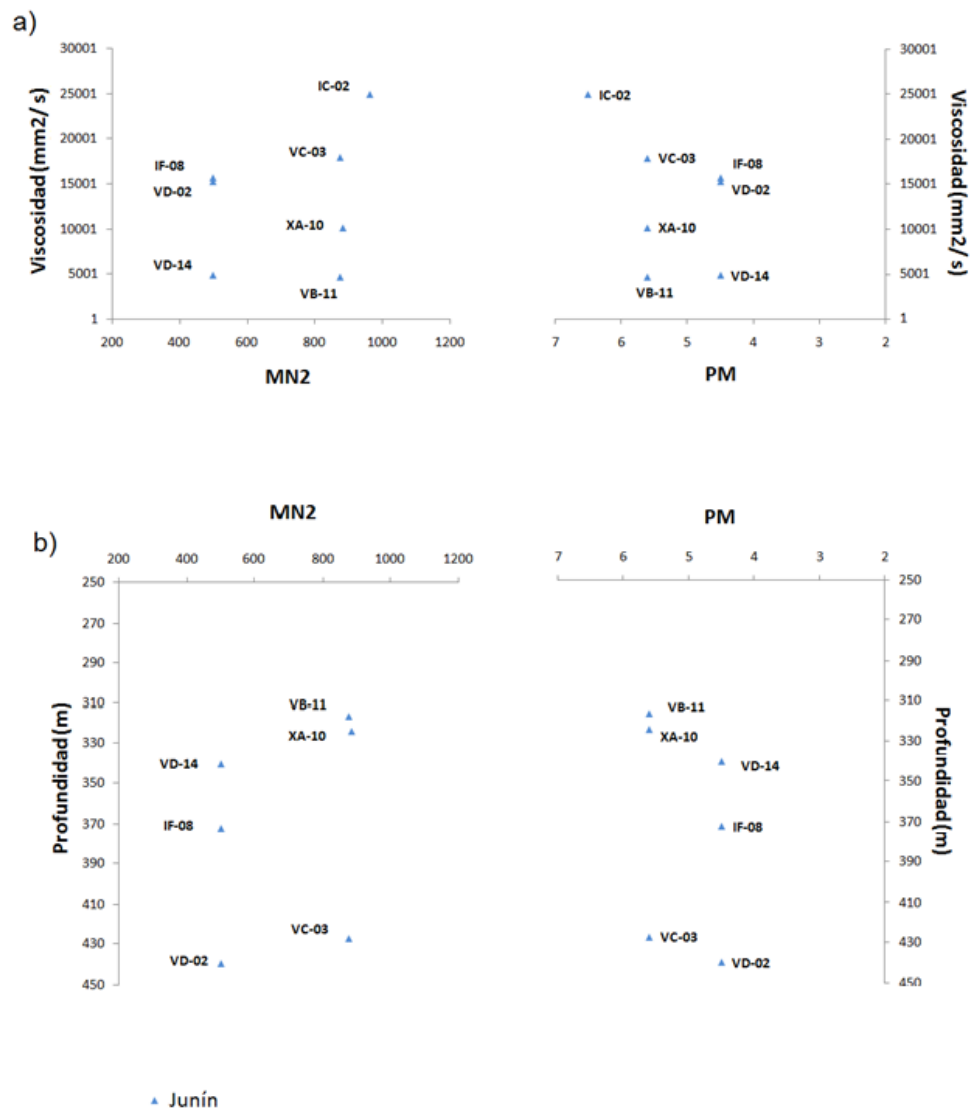


Figura 25. Variación del grado de biodegradación de Junín versus: **(a)** viscosidad y **(b)** profundidad, comparado para las escalas MANCO (Larter et al., 2012) y PM (Peter y Moldowan, 1993).

CONCLUSIONES

La viscosidad y gravedad API permite clasificar los crudos de Junín (viscosidad: 4617 – 26496 cST; 8,3-9,0 °API) y Ayacucho (viscosidad: 398 – 9610 cST 8,3-8,5 °API) como extrapesados, y los crudos de Socororo (viscosidad: 62 – 1416 cST; 12-17 °API) como pesados.

El proceso de mezclas, junto con la biodegradación, son el principal factor que controla la variación de la viscosidad y la heterogeneidad composicional en los crudos de Junín, Ayacucho y Socororo.

Los yacimientos de Socororo han sido altamente afectados por los procesos de mezclas de crudos, presentando valores de viscosidad muy bajos para crudos pesados convencionales.

Los yacimientos de crudos de Junín pudieron haber sufrido procesos de mezcla no detectados a partir del estudio de biomarcadores (López, 2014).

Las escalas PM y Manco no permiten establecer una relación clara entre el nivel de biodegradación y la viscosidad en los yacimientos de crudos de la Faja Petrolífera y Socororo, debido a que a que estos crudos son producto de mezclas.

Para los crudos de Junín se establecen tres niveles de biodegradación: biodegradación fuerte (6-7 PM; MN2 = 963), biodegradación moderada/fuerte (5-6 PM; MN2 = 876 - 884); y biodegradación moderada (4-5 PM; MN2 = 500), y los crudos de Socororo y Ayacucho presentan un nivel de biodegradación fuerte (7-8 PM; MN2= 715– 934 determinado solo para Socororo).

La escala Manco demuestra ser una herramienta útil para determinar la existencia de mezcla de crudos, y evaluar la heterogeneidad de los yacimientos frente a otros parámetros como la profundidad y viscosidad.

Los pozos pertenecientes a la Faja Petrolífera del Orinoco y Socororo, debido a su heterogeneidad composicional y complejidad, requieren un estudio detallado para poder aplicar técnicas de recuperación rentables.

La viscosidad es el verdadero parámetro a considerar para evaluar la heterogeneidad de yacimientos de crudos pesados y extrapesados con miras a determinar el método de recuperación mejorada a aplicar.

RECOMENDACIONES

En los pozos de Junín, estudiados por López (2014), se requiere realizar un estudio de detallado de algunos biomarcadores que permitan determinar si realmente estos crudos son mezclas.

Se sugiere evaluar la relación entre la viscosidad y el nivel de biodegradación mediante la escala Manco en crudos que no hayan sido afectados por el proceso de mezclas.

Relacionar la gráfica de viscosidad vs biodegradación propuesta por Larter et al. (2012) con los parámetros profundidad, tasa de cargas de crudos al yacimiento, cercanía de la zona de contacto agua/crudo y distancia entre pozos permitiría evaluar de manera más eficiente la heterogeneidad en los yacimientos de crudos pesados y extrapesados, lo cual contribuiría a su vez a elegir los métodos de recuperación mejorada más aceptables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberdi, M., López, C., Galarraga, F., 1996. Genetic classification of crude oils families in the Eastern Venezuelan Basin. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* 21, 7-21.
- Allen, P., Allen, J. 1990. *Basin Analysis: Principles and Applications*. Blackwell Scientific Publication. Oxford. 454 p.
- Audemard, F., Azpirtxaga, I., Baumann, P., Isea A., Latreille, M. 1985. Marco geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco. VI Congreso Geológico Venezolano. 239 p
- ASTM International Estándar D-445-06. Standar test method forma kinematic viscosity of transparents and opaque liquids, West Conshohocken, PA, 2000, DOI: 19428- 2959, www.astm.org.
- ASTM International Estándar. D 2997-92. Standard Test Method for API Gravity for Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method), West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 23122- 3269, www.astm.org.
- Barberii, E. 1998. *El Pozo Ilustrado*. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo. 5^{ta} edición. Caracas. 664 p.
- Bergman, D; Sutton, R. 2007. An Update to viscosity correlations for gas-saturated crude oils. Venezuela, SPE ,95,1-22.
- Brown, G. 2006. *La importancia del petróleo pesado*. Oilfield Review, Schlumberger. Southampton, Inglaterra. 259 p.
- Castillo, C. 2014. Diseño, validación e implementación de un sistema experimental de alta presión y temperatura para medición de viscosidad de aceites crudos con precisión de referencia. Ciudad Nacional Autónoma de México, México, 126p

- Connan, J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press. London. 43, 299-335.
- Curtis, C., Kopper, R., Decoster, E., Guzman-Garcia, A., Huggins, C., Knauer L., Mike, M., Kupsch, L., Linarez, L., Rough, H., Waite, M. 2003. Yacimientos de petróleo pesado. *Oilfield Review*. P. 32-55.
- Donaldson, E., Chilingarian, G., Yen, F. 1984. **Enhanced oil recovery, fundamentals and analyses. Developments in Petroleum Science** . 359 p.
- Ellrich, J., Hirner, A., Stark, H., 1985. Distribution of trace elements in crude oils from southern Germany. *Chemical Geology*, 48, 313–323.
- Filby, R. 1975. The nature of metals in petroleum. In: Yen, T.F. *The Role of Trace Elements in Petroleum*. Ann Arbor Science Publishers. 53. 31–58.
- Evans, C.; Roger, M.; Bailey, N. 1971. Evolution and alteration of petroleum in western Canada. *Chemical Geology*, 8, 147-170
- Huang, H., Li, J., 2016. Molecular composition assessment of biodegradation influence at extreme levels – A case study from oil sand bitumen in the Junggar Basin, NW China. *Organic Geochemistry*, 103, 31-42.
- Hunt, J. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company. New York. 617 p.
- Kawata M., Kurase, K., Nagashima, A., Yoshida K. 1993. Falling-body viscometers. Vol. III. Blackwell Scientific Publications. Oxford, Inglaterra. 97p.
- Killops, S., Killops, V. 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishing. United Kingdom. 2da edición. 406 p.

- Larter, S.R., Adams, J., Gates, I.D., Bennett, B., Huang, H., 2008. The origin, prediction and impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of tar sand and heavy oil reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47, 52–61.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Snowdon, L.R., 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 45, 66–76.
- Larter, S., Jiang, C., Stephen, R., Bennett, B. 2019. Deterioration of oil quality during sample storage: Are stored reservoir core samples a viable resource for oil viscosity determination? *Organic Geochemistry*, 245, 115-121.
- Lewan, M.D., Maynard, J.B. 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2547–2560.
- Lo Mónaco, S., López, L., Rojas, H., García, D., Premovic, P., Briceño, H., 2002. Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. *Organic Geochemistry* 33, 1593–1608.
- 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, Universidad Central de Venezuela*, 25, 41-50.
- López, L. 2013. *Biomarcadores: Aplicaciones en la geoquímica del petróleo*. Caracas. Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca EBUC. 108p.
- López, L. 2014. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junín area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry*, 66, 60–69.

- López, L., Lo Mónaco, S., Volkman, J. 2015. Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo field, Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry*, 82, 12-21.
- López, L., Lo Mónaco, S., 2017. Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, 104, 53–68.
- Mackenzie, A. 1984. Application of biological markers in petroleum geochemistry. *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London 1, 115-214.
- McCain., W. 1990. The properties of petroleum fluids. Penn Well Corporation. Oklahoma. 2da edición. 547 p.
- Nehring, R., Hess,R., Kamionsky, M. 1983. *The heavy oil resources of the United States*. Rand Corporation.143 p.
- PDVSA. 2006. Reservas de petróleo de Venezuela. Caracas, Venezuela: Petróleos de Venezuela. Recuperado de <https://www.pdvsa.com> el 12/09/2019.
- Peters, K.,Moldowan, J. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Englewood Cliff, NJ.Prentice Hall. 476 p.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. Cambridge University Press, 2da edición. Reino Unido. Tomo II. 1155 p.
- Tissot, B., Welte, D. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*.Springer Verlag. Nueva York. 2da Revisión. 669 p.

- Thompson, K. 1987. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas condensates. *OrganicGeochemistry*, 11, 573 – 590.
- Visbal, D., López, L. 2013. Uso de herramientas geoquímicas y su relación con la viscosidad en crudos extrapesados del campo Petrocedeno, área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco. *Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*, 47, 166-167.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J. and Sheppard, P.N. 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basing of Western Australia. *Organic Geochemistry*, 6, 619-632.
- Waples, D. 1981. *Organic geochemistry for exploration geologist*. Minneapolis, Burges Publishing Company, , 2, 120- 153 p.
- Wenger, L., Davis, C., Isaksen, G. 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 5, 375-383.

APÉNDICES

Apéndice 1. Muestras de crudos utilizadas en este estudio y tipo de análisis de biomarcadores asociado (López, 2014; 2018; López et al., 2015).

JUNÍN (López, 2014)	ANÁLISIS
VD-02	Biomarcadores, gravedad API y determinación del nivel de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993; Larter et al., 2012).
XA-10	
VB-11	
VD-14	
IF- 08	
IC-02	
IC-09	
VC-03	
VD- 22	
SOCORORO (López et al., 2015)	ANÁLISIS
SOC- 03	Biomarcadores, gravedad API y determinación del nivel de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993; Larter et al., 2012).
SOC- 05	
ES- 451	
ES- 401	
ES- 420	
SOC- 04	
AYACUCHO (López, 2018)	ANÁLISIS
C3C03	Biomarcadores, gravedad API y determinación del nivel de biodegradación (Peters y Moldowan, 1993).
MFC- 173	
MFB- 898	
MFB- 944	
H5A- P26	
MFM- 29	
KI- PO3	
MFB- 484	
G5- P05	
MFB-551	

Apéndice 2. Valores de viscosidad por recorrido del viscosímetro, y viscosidad promedio real para los pozos del área Junín, Socororo y Ayacucho.

Pozo/ área o campo	VISCOSIDAD(mm ² / s)(cST) @ 60° C				
	^A V ₁	^B V ₂	^C V ₁₂	^D σ _(V1-V2)	^E σ _p
Junín					
VD-02	15637,9	15672,4	15655,2	± 17,2	± 7373,05
IC-02	25037,6	24866,7	24952,2	± 85,4	
XA-10	10055,4	10230,5	10142,9	± 87,6	
VB-11	4621,4	4611,9	4616,6	± 4,7	
IC-09	25910,1	27081,3	26495,7	± 585,6	
VC-03	17839,9	17962,0	17900,9	± 61,1	
VD-14	4842,0	4814,6	4828,3	± 13,7	
VD- 22	10987,0	10952,6	10969,8	± 17,2	
IF- 08	15298,8	15309,9	15304,4	± 5,5	
Socororo					
SOC- 03	161,0	154,3	157,6	±3,4	± 482,72
SOC- 05	1449,7	1383,2	1416,5	± 33,2	
ES- 451	106,3	103,3	104,8	± 1,5	
ES- 401	103,2	101,1	102,2	± 1,1	
ES- 420	214,0	221,8	217,9	± 3,9	
SOC- 04	62,1	61,7	61,9	± 0,2	
Ayacucho					
C3C03	1528,2	1379,9	1454,1	± 74,2	± 2998,3
MFC- 173	4732,0	4418,4	4575,2	± 156,8	
MFB- 898	399,9	397,1	398,5	± 1,4	
MFB- 944	6124,3	6234,0	6179,2	± 54,8	
H5A- P26	9271,5	8903,4	9087,5	± 184,1	
MFM- 29	5925,2	5808,1	5866,7	± 58,5	
KI- PO3	9388,0	9441,8	9414,9	± 26,9	
MFB- 484	4426,0	4489,8	4457,9	± 31,9	
G5- P05	6064,1	6145,9	6105,0	± 40,9	
MFB-551	9576,1	9644,5	9610,3	± 34,2	

^AV₁: Viscosidad determinada para el primer trayecto del viscosímetro.

^BV₂: Viscosidad determinada para el segundo trayecto del viscosímetro.

^CV₁₂: Viscosidad promedio entre V₁ y V₂.

^Dσ_(V1-V2): Desviación asociada para V₁₂.

^Eσ_p: Desviación poblacional asociada a los valores de viscosidad por área.