

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




**EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE LA CAFEÍNA COMO
TRAZADOR EN AGUAS DE FORMACIÓN DEL CAMPO ZUATA
NORTE, ÁREA JUNÍN, FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO HUGO
CHÁVEZ, MEDIANTE SIMULACIONES EXPERIMENTALES
ESTÁTICAS EN CONDICIONES DE YACIMIENTO**

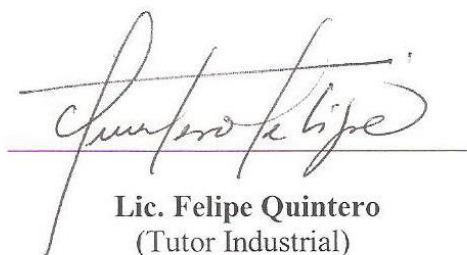
**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
POR LA BR. MARÍA JOSÉ QUINTANA. H
PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN GEOQUÍMICA**

Caracas, marzo de 2019

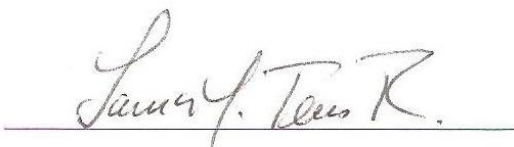
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Evaluación del potencial de la cafeína como trazador en aguas de formación del Campo Zuata Norte, área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez, mediante simulaciones experimentales estáticas en condiciones de yacimiento”, presentado por la Br. María José Quintana Hernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



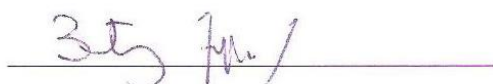
Dr. Ramón Montero
(Tutor Académico)



Lic. Felipe Quintero
(Tutor Industrial)



Dra. Laura Torres
(Jurado)



Dra. Beatriz Angulo
(Jurado)

DEDICATORIA

A Dios y mis padres, Ledys y Héctor mi motor de
vida.
¡ LOS AMO!

AGRADECIMIENTO

- Agradezco primeramente a Dios por darme la fortaleza necesaria cada día para llegar hasta donde estoy hoy, por abrir puertas y colocar a las personas indicadas en mi camino y así poder alcanzar esta meta.
- A la mejor casa de estudio, la Ilustre Universidad Central de Venezuela por abrirme sus puertas, brindarme la mejor educación y ser mi casa durante estos cinco años. Hoy y siempre siento orgullo al decir que ¡SOY UCEVISTA!
- A todos los profesores que participaron activamente en mi educación, en especial a los profesores, Oda Grappone, Magalys Álvarez, Katya Reategui y Carlos Barrios.
- A mis tutores Ramón y Felipe por llevarme de la mano durante el desarrollo de este proyecto.
- A Beatriz por ser tan excelente profesional, por su apoyo y disposición a guiarme en cada paso de esta etapa.
- A cada persona de Intevap que me ayudó, me ofreció de sus conocimientos y me abrieron las puertas de sus laboratorios, Delfín, Cala, José, Freddy, Jhaisson, Yohana, Milton, Juan Negrin, Natasha, Carmen, Juan y Carla.
- A Raquel por recomendarme y contactarme con la Gerencia de EYIE – PDVSA Intevap a quien también agradezco infinitamente por abrirme sus puertas y permitirme vivir esta experiencia de importancia a para mi formación profesional
- A mis compañeros de tesis en Intevap que hicieron de este año el mejor, Diego, Marco y Kleismar, gracias por su ayuda y por las risas compartidas.
- A Vivina, Angielen y Anita por acompañarme durante la carrera, ofrecerme su amistad y compartir conmigo una de las mejores etapas de mi vida.
- A Ronald “Jimpa” mi eterno preparador, gracias por tu ayuda incondicional en todo momento.
- A mis padres, Ledys y Héctor y a Guillermo por su apoyo incondicional, por siempre creer en mí, por impulsarme a superarme cada día y por soportarme en mis peores momentos ¡GRACIAS!, ¡LOS AMO!
- A mi familia y en especial a mis tías Eduviges y Ocha y la reina de la casa mi abuela Irma por siempre apoyarme y ser el mejor ejemplo de mujer luchadora e independiente que pueda existir, ¡LAS AMO!
- A Walter Massi y María Valentina Villanueva por tenderme una mano en los momentos difíciles, y hacer que este camino fuera más fácil.
- Y por último pero no menos importante a mi Sashita por ser mi fiel compañera durante este año y por cada noche recibirme con la mayor efusividad posible.

¡Gracias a todos los que estuvieron durante este camino y que de una forma u otra aportaron un granito de arena para que este proyecto sea una realidad!

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo evaluar el potencial de la cafeína como trazador en aguas de formación del campo Zuata Norte, área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez, mediante simulaciones experimentales estáticas en condiciones de yacimiento. Con el propósito de alcanzar dicho objetivo, inicialmente se llevó a cabo la caracterización química y física de los elementos que participaron en las simulaciones experimentales estáticas a saber: agua de formación, crudo y matriz porosa. De esta manera poder predecir los posibles procesos que se puedan generar durante dichas simulaciones.

La caracterización del agua de formación arrojó un agua del tipo clorurada sódica ($\text{Na}^+\text{-Cl}^-$), con presencia de compuestos orgánicos tales como alcoholes, fenoles, parafinas y ácidos. Por su parte, el crudo según su gravedad API se clasifica como pesado, es poco viscoso y según su composición S.A.R.A, es parafínico-aromático.

También, se llevó a cabo la caracterización mineralógica de la matriz porosa obteniendo que los minerales predominantes son cuarzo > minerales de arcilla (Caolinita > Illita > Esmeclita) > pirita > feldespato > calcita.

El potencial de la cafeína como trazador en aguas de formación fue evaluado mediante la realización de 18 simulaciones experimentales estáticas a condiciones de 60 °C, 900 psi y pH de 6 unidades; se incluyeron además 2 simulaciones a condiciones de 150 °C, 1800 psi y pH de 6 unidades. Dichas simulaciones involucraron cinco ensayos; en este sentido, los ensayos I y V, permitieron evaluar la estabilidad química y térmica del trazador, este último a condiciones extremas; mientras que el ensayo II, permitió evaluar la partición del trazador con el crudo; por su parte el ensayo III, consistió en evaluar la adsorción del trazador a la matriz porosa; y finalmente el ensayo IV, conllevó a evaluar el comportamiento del trazador al integrar todos los elementos que conforman un yacimiento petrolífero. Para cada uno de los ensayos se realizaron 4 simulaciones 2 de 7 días, 1 de 14 días y 1 de 21 días, a diferencia del ensayo V en el cual solo se realizaron 2 simulaciones de 7 días.

El tiempo de los ensayos fue determinado en intervalos de siete días para establecer el plató en el cual la concentración de la cafeína se mantenía estable. Después de este tiempo, las muestras se retiraron de los reactores, se realizó una extracción líquido-líquido con diclorometano para extraer la cafeína de la matriz acuosa y se cuantificó mediante la técnica de Cromatografía de gases acoplada espectrometría de gases (CG-EM).

La cuantificación de la cafeína arrojó para los ensayos I, II y V que la concentración de la cafeína permanece invariable en el tiempo, es decir, la cafeína es estable química y térmicamente tanto a condiciones de 60 °C, 900 psi y 150 °C, 1800 psi, además no presentó interacción con los compuestos presentes en el agua de formación y el crudo. Por otra parte, se obtuvo para el ensayo III y IV, que aunque la concentración de la cafeína permanece estable en el tiempo, hubo una pérdida de aproximadamente 50% de la concentración de cafeína, probablemente por adsorción a las arcillas presentes en la matriz porosa.

Palabras claves: *cafeína, trazadores, pruebas estáticas, campo Zuata Norte, adsorción, crudo, agua de formación, Formación Oficina, hidrogeoquímica, reactores.*

TABLA DE CONTENIDO

Contenido	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo General.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. MARCO TEÓRICO.....	4
3.1. Trazadores.....	5
3.1.1. Tipos de trazadores.....	6
3.1.2. Evolución de los trazadores en el tiempo.....	6
3.1.3. Inyección de trazadores en Venezuela.....	9
3.2. La cafeína.....	9
3.2.1. Propiedades fisicoquímicas.....	11
3.2.2. Uso como trazador en efluentes de aguas.....	11
3.2.3. Rutas de degradación de la cafeína.....	12
3.3. Agua de formación.....	14
3.4. El petróleo.....	15
3.5. Procesos de interacción fluido-fluido.....	17
3.6. Procesos de interacción fluido-roca.....	17
3.6.1. Fenómeno de sorción.....	17
4. ANTECEDENTES.....	20
5. ZONA DE ESTUDIO.....	22
5.1. Ubicación geográfica.....	22
5.2. Marco Geológico.....	23
5.2.1. Formación Oficina.....	24
5.3. Marco Estructural.....	26
6. MARCO METODOLÓGICO.....	27
6.1. Etapa de campo.....	27
6.2. Selección de muestras.....	27
6.3. Etapa de Laboratorio.....	28
6.3.1. Caracterización de las muestras.....	29
6.3.2. Simulaciones experimentales estáticas en reactores.....	36
6.3.3. Cuantificación de la cafeína.....	40
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
7.1. Caracterización de las muestras.....	44
7.1.1. Caracterización del agua de formación.....	44

7.1.2. Caracterización del crudo	51
7.1.3. Caracterización mineralógica de la matriz porosa.....	53
7.2. Simulaciones experimentales estáticas	57
7.2.1. Evaluación de la estabilidad del trazador a las condiciones del yacimiento	59
7.2.2. Evaluación de la partición del trazador con el crudo.....	61
7.2.3. Evaluación de la adsorción del trazador a la matriz porosa del yacimiento.....	62
7.2.4. Evaluación del comportamiento del trazador al integrar todos los elementos que conforman el yacimiento	64
7.3. Factibilidad de la cafeína como trazador en aguas de formación.....	69
8. CONCLUSIONES.....	71
9. RECOMENDACIONES	72
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Ubicación de los fluidos en el yacimiento	4
Figura 2. Estructura de la cafeína	11
Figura 3. Ruta general de la degradación de la cafeína en células procariotas y eucariotas	13
Figura 4. Ruta oxidativa para el metabolismo de la cafeína.....	13
Figura 5. Sitios de muestreo	22
Figura 6. Zona de estudio	23
Figura 7. Unidades litoestratigráficas de la Faja Petrolífera Del Orinoco Hugo Chávez....	24
Figura 8. Columna estratigráfica de la zona de estudio.....	25
Figura 9. Relieve estructural y planos de falla del campo Zuata Norte.....	26
Figura 10. Esquema marco metodológico	27
Figura 11. Mapa de ubicación de pozo P304.....	28
Figura 12. Muestra de núcleo pozo P222 ubicada en la nucleoteca de PDVSA Intevep, Los Teques.....	28
Figura 13. Esquema de la etapa de laboratorio y sus fases involucradas	29
Figura 14. Potenciómetro marca Hach, modelo HQ 40D.....	30
Figura 15. Kit Hach modelo AL-DT	30
Figura 16. Representación gráfica de la extracción y concentración de compuestos orgánicos presentes en aguas de formación.....	31
Figura 17. Cultivo de bacterias.....	32
Figura 18. Filtración de asfaltenos	33
Figura 19. Floculación de asfaltenos	33

Figura 20. Separación de maltenos por cromatografía en columna	34
Figura 21. Fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas obtenidas.....	34
Figura 22. Muestra de matriz porosa disgregada.....	35
Figura 23. Limpieza de matriz porosa en un Sistema Soxleth	35
Figura 24. Sistema multireactor marca PARR	37
Figura 25. Sistema multireactor marca PARR en funcionamiento con los controladores de temperatura.....	37
Figura 26. Condiciones de presión y temperatura de las simulaciones experimentales estáticas.....	38
Figura 27. Cantidad de matriz porosa y crudo pesada que participaron en las simulaciones experimentales estáticas	38
Figura 28. Extractos de agua de formación obtenidos posterior a las simulaciones experimentales estáticas	40
Figura 29. Extracción con diclorometano de la cafeína de la matriz acuosa a una matriz orgánica	41
Figura 30. Filtración por CaSO ₄ del extracto orgánico	41
Figura 31. Sistema de concentración del extracto orgánico con cafeína.....	41
Figura 32. Diagrama de flujo para la cuantificación de la cafeína	42
Figura 33. Esquema de análisis de las simulaciones experimentales estáticas	43
Figura 34. Gráfico de correlación entre conductividad teórica y conductividad medida....	45
Figura 35. Cromatograma de las especies orgánicas en el agua de formación	49
Figura 36. Clasificación del crudo de la muestra P304 según su composición sara	52
Figura 37. Resultados del análisis mineralógico por DRX para muestra P222.....	56
Figura 38. Curva de calibración de la cafeína	58
Figura 39. Concentración de la cafeína en función del tiempo (agua de formación).....	60
Figura 40. Cultivo de bacterias antes y después de las simulaciones experimentales estáticas.....	61
Figura 41. Concentración de la cafeína en función del tiempo (crudo)	62
Figura 42. Concentración de la cafeína en función del tiempo (matriz porosa).....	63
Figura 43. Representación de la carga que depende del pH en las aristas de la caolinita...	63
Figura 44. Concentración de la cafeína en función del tiempo (integración de los resultados).....	65
Figura 45. Variación de la concentración de la cafeína en función de los ensayos.....	66
Figura 46. Estabilidad de la cafeína a condiciones de 150 °C y 1800 psi.....	67
Figura 47. Esquema de los resultados de las simulaciones experimentales estática	68
Figura 48. Mapa de pozos muestreados (Yacimiento E Petrolera Indovenezuela)	70
Figura 49. Cromatógrafo iónico marca Thermoscientific modelo Dionex ICS-3000.....	77

Figura 50. Cromatógrafo iónico marca Metrohm modelo 850.....	78
Figura 51. Cromatógrafo de gases 7890A, marca Agilent Technologies acoplado a un espectrómetro de masas 5975C marca Agilent Technologies	80
Figura 52. Viscosímetro de vibración de onda sinusoidal SV-10 unida a una tina de calor marca HAAKE B3.....	80
Figura 53. Densímetro 4500 marca Anton PARR.....	81
Figura 54. Difractómetro marca Phillips Palanytical, modelo 3.710	81
Figura 55. Espectro de masas del compuesto cloruro de metileno.....	87
Figura 56. Espectro de masas del compuesto 2-nonen-1-ol	88
Figura 57. Espectro de masas del compuesto ácido 10-undecinoico	88
Figura 58. Espectro de masas del compuesto 2,4-dimetil-fenol.....	89
Figura 59. Espectro de masas del compuesto 3-etil-fenol	89
Figura 60. Espectro de masas del compuesto 2,3-dimetil-fenol.....	90
Figura 61. Espectro de masas del compuesto 2-metil-dodecano.....	90
Figura 62. Espectro de masas del compuesto ácido palmítico.....	91
Figura 63. Espectro de masas del compuesto ácido esteárico	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Clasificación de los trazadores de acuerdo a su evolución en el tiempo.....	7
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la cafeína	11
Tabla 3. Clasificación del crudo según su °API	16
Tabla 4. Patrones minerales utilizados en la calibración del difractómetro	35
Tabla 5. Descripción de las simulaciones experimentales estáticas realizadas.....	39
Tabla 6. Balance iónico de la muestra de agua de formación P304	44
Tabla 7. Reporte de los parámetros conductividad y ph medidos, alcalinidad y clasificación del agua según las SDT	46
Tabla 8. Reporte de las especies químicas inorgánicas medidas en el agua de formación de la muestra P304	46
Tabla 9. Compuestos orgánicos identificados en el agua de formación de la muestra P304	47
Tabla 10. Criterio de coincidencia espectral utilizado para identificar los compuestos orgánicos del agua de formación de la muestra P304	48
Tabla 11. Reporte de densidad, gravedad API y viscosidad del crudo de la muestra P304	51
Tabla 12. Porcentajes en peso de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en la muestra de crudo P304	51
Tabla 13. Composición mineralógica de la matriz porosa	53

Tabla 14. Cuantificación del blanco de la cafeína antes de las simulaciones experimentales estáticas.....	58
Tabla 15. Cuantificación de la cafeína posterior a las simulaciones experimentales estáticas	59
Tabla 16. Condiciones cromatográficas utilizadas para determinación de aniones	77
Tabla 17. Condiciones cromatográficas utilizadas para determinación de cationes	78
Tabla 18. Condiciones cromatográficas utilizadas para determinación de compuestos orgánicos en el agua de formación	78
Tabla 19. Condiciones cromatográficas utilizadas para la cuantificación de cafeína	79
Tabla 20. Especificaciones de la cuantificación de la cafeína.....	79
Tabla 21. Condiciones para el análisis de difracción de rayos X.....	81
Tabla 22. Masa inicial de crudo	82
Tabla 23. Floculación de asfaltenos	82
Tabla 24. Cuantificación de maltenos para la separación SAR.....	82
Tabla 25. Masa inicial de maltenos para la separación SAR.....	82
Tabla 26. Porcentaje preliminar en peso de hidrocarburos saturados en la muestra de crudo P304.....	83
Tabla 27. Porcentaje preliminar en peso de hidrocarburos aromáticos en la muestra de crudo P304.....	83
Tabla 28. Porcentaje preliminar en peso de resinas en la muestra de crudo P304	83
Tabla 29. Porcentaje final en peso de fracciones sara en la muestra de crudo P304.....	83
Tabla 30. Cantidad en gramos de crudo que participaron en cada una de las simulaciones experimentales estáticas	84
Tabla 31. Cantidad en gramos de matriz porosa que participaron en cada una de las simulaciones experimentales estáticas	84
Tabla 32. Solución madre de cafeína.....	84
Tabla 33. Cuantificación del blanco de cafeína antes de las simulaciones experimentales estáticas.....	85
Tabla 34. Cuantificación de la cafeína posterior a las simulaciones experimentales estáticas	85
Tabla 35. Porcentaje de hidrocarburos saturados	86

1. INTRODUCCIÓN

La industria petrolera es de las más importantes a nivel mundial, con una demanda diaria de hidrocarburos de aproximadamente 99,9 MMB. Para Venezuela, la OPEP estableció una cuota diaria de 1,97 MMB (OPEP, 2018).

En este sentido, dicha cuota es producida por PDVSA a partir de yacimientos convencionales maduros y de yacimientos no convencionales, tipo Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez (FPOHC). Por lo cual, ha sido necesaria la implementación de proyectos de producción secundaria y recuperación mejorada de petróleo con el propósito de mantener y aumentar la producción (Hernandez y Guerrero, 2016). Tal es el caso del campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC, en el cual actualmente se está ejecutando un proyecto de recuperación secundaria por inyección de agua para incrementar la presión del yacimiento. Sin embargo, la implementación de estos proyectos lejos de ser exitosa podría resultar en un fracaso si no se conoce de manera efectiva el yacimiento; la anisotropía o heterogeneidades del medio, direcciones preferenciales de flujo, posibles canalizaciones y comunicaciones entre pozos (Shook *et al.*, 2009).

Es por ello, que la aplicación de la tecnología de trazadores ha sido visualizada como una herramienta importante para resolver estas interrogantes. En términos de la industria petrolera un trazador es una especie química que puede estar presente naturalmente en el fluido a marcar (agua o gas de inyección) o pueden ser introducidos al yacimiento disueltos en una fase acuosa o gaseosa, para realizar el seguimiento de su migración y así obtener una mejor descripción del sistema (Guerra *et al.*, 2008); además permite la determinación de las direcciones preferenciales o canalización de los fluidos (agua o gas), la comunicación vertical y horizontal entre pozos y de las arenas productoras, la eficiencia de barrido a través de todo el medio poroso, y ayuda a inferir la cantidad de crudo residual dentro de los poros (Zemel, 1995; Shook *et al.*, 2009)

De esta manera, el empleo de trazadores ha tomado más relevancia en las últimas décadas, ya que no solo se ha limitado a la caracterización de yacimientos para implementación de proyectos de recuperación secundaria o mejorada de hidrocarburos, sino, que su uso se ha extendido a otras áreas, como el almacenamiento y secuestro subterráneo de gases (Medina, 2002; Ramírez, 2008; Barrios *et al.*, 2011; Vásquez y Monterola, 2012).

En Venezuela, desde la década de los años cincuenta se ha implementado la tecnología de trazadores, iniciando con la aplicación de compuestos radiactivos en proyectos de inyección

de vapor, en los campos Quiriquire y Tía Juana; estados Monagas y Zulia, respectivamente. (Alvarado y Manrique, 2000).

Si bien, esta tecnología mundialmente se encuentra muy desarrollada, su estudio y aplicación en Venezuela se ha restringido a contratos con empresas internacionales, y los pocos estudios realizados por la comunidad científica nacional están orientados al diseño de pruebas piloto y al estudio de la factibilidad de uso en yacimientos nacionales de ciertos trazadores que ya han sido evaluados en campos petrolíferos foráneos (Barrios *et al.*, 2011).

Es por ello, que en el año 2010, PDVSA-Intevep en conjunto con la empresa mixta Belorusneft- Venezuela, realizaron una serie de pruebas para evaluar la estabilidad de un pool de trazadores a las condiciones de yacimiento de la unidad de explotación Lago Medio; Cuenca de Maracaibo. Obteniendo que el tiocianato de amonio (NH_4SCN), el nitrato de sodio (NaNO_3) y la fluoresceína ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$) presentaron una baja interacción con los fluidos y la matriz porosa presente en yacimientos a 90°C y 130°C ; al contrario de la urea (NH_2CONH_2) que solo fue estable a 60°C . Sin embargo, algunos de estos compuestos son actualmente catalogados como contaminantes (Licon *et al.*, 2010).

Por esta razón, se hace necesaria la evaluación de nuevos compuestos como trazadores, en esta investigación, la cafeína, usada recientemente en el área ambiental para trazar efluentes de aguas (Cantwell *et al.*, 2016; James *et al.*, 2016; Richards *et al.*, 2017; Paiga & Delerue-Matos, 2017). Las propiedades químicas de este compuesto; reactividad baja, momento dipolar de 3,64, solubilidad en agua 20 g/mL (80°C); que aumenta con la temperatura, bajo límite de detección (0,47 mg/L); mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) y baja biodegradación en aguas subterráneas; permiten apostar a su uso como trazador en aguas asociadas a yacimientos petrolíferos (Madyastha & Sridhar, 1998; Ramírez A., 2011; Lin & Bo-Jau, 2017; Chen *et al.*, 2017). Cabe acotar que este compuesto puede ser extraído de residuos y conchas de café por lo cual adquiere una ventaja económica en proyectos de este tipo debido a la utilidad que puede tener en otras industrias, en este caso la petrolera, disminuyendo de esta manera el impacto ambiental.

Dentro de esta perspectiva, la gerencia de Investigación Estratégica en Exploración y Yacimientos (EYIE), PDVSA-Intevep, en conjunto con el Departamento de Geoquímica de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, proponen con la presente investigación, evaluar el potencial de la cafeína como trazador en aguas de formación del campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC a través de simulaciones experimentales estáticas a condiciones de yacimiento (900 psi, 60°C , pH 6). Para lo cual, serán determinadas la estabilidad química y

térmica de este compuesto; interacción con el crudo; así como, la capacidad de sorción por la matriz porosa (arenas de las Formación Oficina, Miembro Morichal).

Por lo anteriormente descrito, surge la siguiente interrogante: **¿Es Factible el uso de la cafeína como trazador, en aguas asociadas a yacimientos petrolíferos?**

Con la finalidad de dar respuesta a la pregunta planteada, el presente trabajo de investigación propone el siguiente objetivo general y los específicos:

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Evaluar el potencial de la cafeína como trazador en aguas de formación del campo Zuata Norte, Área Junín, Faja petrolífera del Orinoco Hugo Chávez, mediante simulaciones experimentales estáticas en condiciones de yacimiento.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar el agua de formación perteneciente al campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC, mediante la determinación de las especies química orgánicas (compuestos orgánicos semivolátiles: ácidos, básicos y neutros) e inorgánicas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y CO_3^{2-}) y de las mediciones de parámetros; pH y conductividad eléctrica.
- ✓ Caracterizar el Crudo perteneciente al campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC, mediante la determinación de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), gravedad API y viscosidad.
- ✓ Caracterizar mineralógicamente la matriz porosa de la Formación Oficina, Miembro Morichal, como factores determinantes en el fenómeno de sorción, mediante la técnica de difracción de rayos X.
- ✓ Establecer la interacción entre la cafeína, la fase acuosa, el crudo y la matriz porosa de la Formación Oficina, Miembro Morichal bajo condiciones de yacimiento (900 psi, 60 °C, pH 6), mediante simulaciones experimentales estáticas en reactores.
- ✓ Establecer la factibilidad de la cafeína como trazador en aguas de formación, mediante los resultados obtenidos en las simulaciones experimentales estáticas a condiciones de yacimiento, de acuerdo a los parámetros; solubilidad, estabilidad química y térmica, interacción con los fluidos del yacimiento y porcentaje de adsorción.

3. MARCO TEÓRICO

A partir de los objetivos planteados y con el fin de dar respuesta a los mismos, se ha desarrollado el siguiente apartado, el cual contiene los principales fundamentos teóricos que soportan esta investigación.

Un yacimiento petrolífero es una acumulación de hidrocarburos de ocurrencia natural en el subsuelo, contenidos en rocas porosas o fracturadas, comúnmente clásticas o detríticas, tales como limolitas y areniscas; y químicas o bioquímicas, como las rocas carbonáticas. Las rocas detríticas están compuestas principalmente de cuarzo, feldespatos y micas. Además, contienen un porcentaje de arcillas de alrededor de 10%, como la caolinita, que presentan propiedades físicas y químicas que favorecen las interacciones fluido-roca (Tissot y Welte, 1984; Magoon y Dow, 1994).

En un yacimiento petrolífero se pueden encontrar tres tipos de fluidos (Figura 1), el petróleo que incluye al crudo y al gas, y el agua presente en los espacios porosos de la roca yacimiento (agua de formación). El petróleo, es producto de la transformación de la materia orgánica depositada en los sedimentos durante el proceso de diagénesis y catagénesis, en una sustancia cada vez más compleja, que si se preserva en el tiempo geológico permitirá su acumulación. El agua de formación, en cambio, se puede originar a través de tres procesos; entrapamiento de agua en los espacios porosos de la roca durante la diagénesis, percolación de agua meteórica al yacimiento y deshidratación de minerales como las arcillas (Tissot y Welte, 1984; López, 2006; Kharaka y Hanor, 2014).

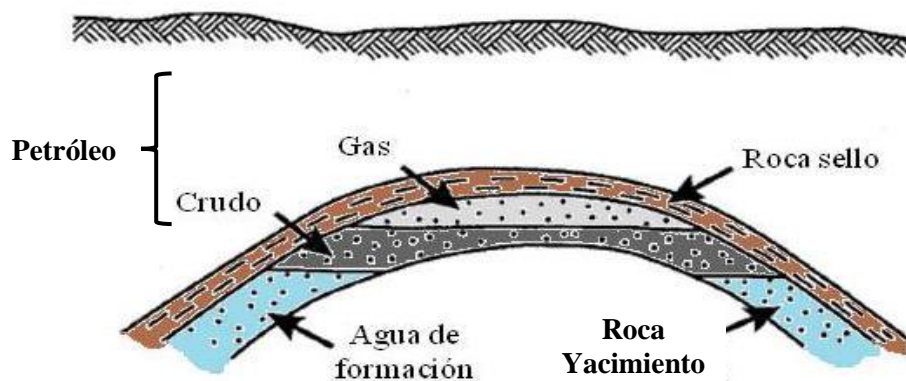


Figura 1. Ubicación de los fluidos en el yacimiento (Modificado de Hyne, 2001)

Dentro de la FPOHC, debido a la naturaleza densa y viscosa del petróleo de la zona, ha sido necesaria la implementación de proyectos de recuperación secundaria y mejorada de petróleo con el propósito de alcanzar efectivamente un mayor desarrollo de los campos. Sin embargo, para tener éxito en dichos proyectos es necesario conocer y entender la arquitectura del

yacimiento, siendo esto posible a través de la inyección de un componente ajeno (trazador) y su seguimiento para observar la retención e irrupción del mismo.

3.1. Trazadores

Un trazador, en el contexto de la industria petrolera, es una especie química que puede estar presente naturalmente en el fluido a marcar (agua o gas de inyección) o pueden ser introducidos al yacimiento disueltos en una fase acuosa o gaseosa mediante pozos inyectoros, junto a los fluidos inyectados, para realizar el seguimiento de su migración hacia los pozos productores más cercanos y así identificar la irrupción del trazador y obtener una mejor descripción del yacimiento. Los trazadores también pueden ser usados para evaluar los mecanismos de recobro secundario y terciario, durante pruebas piloto de nuevos proyectos de inyección de fluidos, porque ayudan a predecir problemas operacionales, tal como irrupción temprana de agua. Además, ésta aplicabilidad permite su utilización en proyectos de reexploración en yacimientos maduros (Zemel, 1995; Guerra *et al.*, 2008; Shook *et al.*, 2009).

Según Zemel (1995) y Guerra *et al.*, (2008), para que una especie química pueda ser considerada como un potencial trazador, debe cumplir con ciertos parámetros, en los que incluye el comportamiento del trazador dentro del yacimiento, la cantidad del trazador requerido y su costo.

En cuanto al comportamiento del trazador, este debe ser estable química, térmica y biológicamente, tener alta solubilidad, difusión molecular, conocer su decaimiento radiactivo (en caso de tratarse de trazadores radiactivos) y no debe ser adsorbido por la matriz porosa ni por las tuberías. No debe alterar la mineralogía, ni los fluidos del yacimiento, ser soluble al menos en una de las fases presentes y debe ser amigable con el ambiente. La cantidad del trazador requerido va a depender del límite de detección que presente, por lo cual es imperativo que la técnica a utilizar tenga alta sensibilidad al compuesto a analizar. Para calcular la cantidad de trazador que debe ser inyectado, es necesario conocer la distribución de permeabilidad en el yacimiento, las velocidades de inyección y producción, los métodos de muestreo y los métodos de análisis de las muestras (Zemel, 1995; Guerra *et al.*, 2008).

Por último, es necesario que esté disponible en el mercado a un costo relativamente bajo y en alto grado de pureza, el costo total de una prueba de trazadores incluye la sustancia a inyectar (trazador), el transporte del material hasta el lugar de inyección, la inyección, recolección, manejo y análisis de las muestras (Guerra *et al.*, 2008).

3.1.1. Tipos de trazadores

Dentro de la industria petrolera, existen diferentes clasificaciones para los trazadores, para fines de esta investigación se desarrollará la clasificación establecida por Guerra *et al.*, (2008), en la cual se dividen a los trazadores de acuerdo a su naturaleza química, comportamiento en el yacimiento y estado de agregación.

De acuerdo a su naturaleza química, los trazadores pueden ser orgánicos (alcoholes, ésteres, perfluorocarbonos o freones) e inorgánicos (sales, haluros o tiocianatos). Existen también especies químicas de un mismo elemento que tienen el mismo número atómico pero que difieren del número másico, denominados isótopos, por lo tanto, es posible hablar de trazadores isotópicos, a su vez clasificados en isótopos estables y radioactivos. Entre estos el más común en la industria petrolera es el tritio (isótopo radioactivo del hidrógeno). Éstos también pueden formar parte de los trazadores orgánicos e inorgánicos, si se marca con un isótopo en específico alguno de dichos trazadores (Brown *et al.*, 2004; Guerra *et al.*, 2008)

Los trazadores pueden presentar o no interacciones y reacciones químicas con los fluidos presentes en el yacimiento. De acuerdo a este carácter, pueden ser conservativos o pasivos, si conservan su estructura química desde el momento de la inyección hasta el final de la irrupción (sales inorgánicas); activos, si reaccionan frente a los fluidos del yacimiento (ésteres); y de partición si su distribución en el yacimiento va a depender del coeficiente de partición que tenga el trazador respecto a dos fluidos, crudo y agua, como los alcoholes a partir de tres carbonos en adelante, en todas sus formas estructurales (Guerra *et al.*, 2008).

De acuerdo a su estado de agregación pueden ser gaseosos, bajo las condiciones de presión y temperatura del yacimiento, aunque estén en estado líquido a condiciones estándar, y acuosos, compuestos en estado líquido o en su defecto sales solubles en agua que son inyectadas al yacimiento junto con los fluidos de inyección (Guerra *et al.*, 2008).

Los trazadores gaseosos más utilizados constan de elementos como el tritio, ^{85}Kr , ^{133}Xe , ^{131}I , ^{14}C , Ar y compuestos como el SF_6 y perfluorocarbonados. En cuanto a los trazadores acuosos los más comunes son las sales inorgánicas y algunos compuestos orgánicos como alcoholes y colorantes fluorescentes (Guerra *et al.*, 2008).

3.1.2. Evolución de los trazadores en el tiempo

La evolución de los trazadores ha sido clasificada por Guerra *et al* (2008) en cuatro generaciones, que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los trazadores de acuerdo a su evolución en el tiempo¹

Clasificación	Familia
I generación	Radioisótopos o radiactivos
II generación	Sales inorgánicas, bases y ácidos orgánicos, alcoholes, ésteres, colorantes
III generación	Isótopos estables
IV generación	Nanotrazadores, trazadores encapsulados, funcionales, microelementales o moleculares (ADN), tierras raras.

Los trazadores de I generación están conformados por radioisótopos, isótopos inestables que buscan la estabilidad y para ello se desintegran emitiendo radiaciones β y α , lo cual les confiere una huella única, útil en el caso de ser evaluados como trazadores. Se pueden clasificar en átomos neutros, aniones y cationes, siendo el comportamiento de los primeros dos similares al de fluido en el cual son inyectados, a diferencia de los cationes que tienden a tener intercambio reversible con la formación rocosa en la que transitan. Los radioisótopos más comunes son ^{57}Co , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{41}Ar , ^{127}Xe , ^{36}Cl , ^{22}Na , ^{47}Ca , ^{35}S , ^{131}Ba , ^3H , ^{14}C , ^{85}Kr . Siendo el kriptón el más utilizado, especialmente en procesos de almacenamiento de CO_2 . Luego le siguen el ^{14}C y ^3H , incluido en el agua tritiada (HTO), utilizados para caracterización de aguas de inyección y estudios de fenómenos de transporte (Zemel, 1995; Barrios *et al.*, 2011).

Los bajos límites de detección alcanzados con las técnicas de análisis, hacen que estos compuestos sean muy efectivos en yacimientos de grandes espesores, donde la separación entre los pozos conlleva a largos tiempos de residencia en el yacimiento. No obstante, debido a regulaciones ambientales se ha limitado su uso y han sido sustituidos por otros trazadores químicos como sales inorgánicas, bases y ácidos orgánicos, alcoholes, ésteres y colorantes (rodamina y la fluoresceína); los cuales han sido clasificados como II generación. Utilizados en la determinación de contaminación con lodo de perforación, caracterización de yacimientos, y monitoreo y almacenamiento de CO_2 (Zemel, 1995; Barrios *et al.*, 2011).

Sin embargo, muchos de estas especies químicas han sido catalogadas como contaminantes tales como perfluorocarbonados (PFC's) y hexafluoruro de azufre (SF_6) considerados gases de efecto invernadero y ácidos fluorobenzóicos dañinos para los ecosistemas marinos. Debido a esta situación muchas compañías e institutos de investigación actualmente están desarrollando nuevas tecnologías de trazadores que sean estables en el yacimiento por largos periodos de tiempos y que sean capaces de degradarse para evitar la bioacumulación. En este sentido los nuevos trazadores estudiados son los isótopos estables clasificados como III generación, empleados mediante el método de fraccionamiento isotópico; ya que permiten seguir la huella

¹Guerra *et al.*, 2008

de estos elementos en los yacimientos petrolíferos. Los isótopos estables más utilizados son el ^{13}C y ^{18}O (Barrios *et al.*, 2011).

La IV generación, ha sido desarrollada en la industria petrolera, con el fin de encontrar compuestos y técnicas que permitan límites de detección más bajos y un impacto ambiental cada vez menor. Dentro de las familias desarrolladas se encuentran, nanotrazadores, microelementales, ADN, encapsulados o funcionales; normalmente preparados a partir de una mezcla de los elementos de la tabla periódica del grupo III con el grupo V, o de la composición de los grupos IV y VI. Estas tecnologías también pueden ser utilizadas para la detección de fuga de aguas, problemas en sistemas de agua subterránea y contaminación ambiental (Barrios *et al.*, 2011).

Estas dos nuevas generaciones han sido desarrolladas tanto internacionalmente como nacionalmente por autores como Green & Stubbs (2006); Rodríguez *et al* (2009), Sharma (2010); Guerra *et al* (2008) y Suárez (2015); los cuales se han enfocado en elementos de tierras raras, nanotrazadores y ADN.

Antes de ingresar cualquier especie química a un yacimiento petrolífero es necesario evaluar su interacción con el crudo, el agua y la matriz, así como, establecer el tipo de función que cumplirá en dicho sistema. En el transcurso de los años en la industria petrolera autores como Greenkorn (1962), Hernández *et al* (2015) y Spilker *et al* (2016) han realizado trabajos de evaluación de trazadores mediante experimentos controlados en laboratorios a condiciones de yacimiento estático y dinámico. A condiciones estáticas, para evaluar la estabilidad térmica y química, el coeficiente de partición con el crudo y el agua y la capacidad de adsorción a la matriz porosa del trazador, y a condiciones dinámicas para establecer la movilidad y estabilidad de los compuestos durante el flujo a través del medio poroso.

Por su parte en el ámbito nacional también se han realizados estudios de evaluación de trazadores: 1) para ser inyectados en la prueba piloto de inyección de Álcalis-Surfactantes-Polímeros (ASP) en el campo la Salina – Venezuela (Guerra *et al.*, 2008) y 2) para estudiar la estabilidad térmica y química de los trazadores (tiocianato de amonio (NH_4SCN), nitrato de sodio (NaNO_3), fluoresceína ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$) y urea (NH_2CONH_2) empleados por la EEMM. Biellovenezolana y así poder estimar su factibilidad de aplicación durante el monitoreo e inyección de fluidos en el yacimiento C-5 bloque X de la unidad de explotación Lago medio. Dicha evaluación fue realizada a condiciones estáticas (Licon *et al.*, 2010).

3.1.3. Inyección de trazadores en Venezuela

El uso de trazadores en Venezuela inició en la década de los cincuenta, con la aplicación de compuestos radiactivos en proyectos de inyección de vapor, en los campos Quiriquire y Tía Juana, estados Monagas y Zulia respectivamente (1957), en el bloque I del campo Marrón, Maracaibo (1964) y en el campo Piritral, estado Monagas (1973). En la década de los años ochenta se establece el proyecto más grande de inyección de trazadores acuosos en el país, en el campo Jobo al Este de Venezuela. Este proyecto fue efectuado por PDVSA entre 1982 y 1985 (Alvarado y Manrique, 2000).

El programa más largo de inyección de trazadores radioactivos efectuado en el país fue aplicado en el año 1995, por Lagoven (PDVSA) al campo El Furrial. Este programa involucró la inyección de cuatro trazadores radioactivos en 14 pozos: tiocianato marcado con ^{14}C , alcohol isopropílico, tritio y ^{22}Na (Alvarado y Manrique, 2000).

Para el año 1999 fueron inyectados trazadores gaseosos en el yacimiento Naricual Superior del campo El Furrial. Esta inyección consideró trazadores como hexafluoruro de azufre (SF_6) y algunos compuestos perfluorocarbonados, aplicados a cuatro pozos inyectoros de gas. Desde el año 2000 en adelante se han inyectado trazadores acuosos como el acetato de etilo en el campo Lagomar ubicado en el estado Zulia, y los Flurobenzoicos 2FA, 4FA, 2,6-DFBA, 4-MTFBA y 3,5 DFBA en los campos: Furrial, Carito, Tía Juana y Logocinco. En 2013 se inició un proyecto de inyección de trazadores acuosos y gaseosos al Norte de Monagas (Alvarado y Manrique, 2000; Barrios *et al*, 2011).

El uso de trazadores en Venezuela ha sido una importante herramienta de caracterización de yacimientos. En la actualidad la empresa petrolera venezolana se encuentra en la búsqueda de nuevas en la tecnología de trazadores (Barrios *et al*, 2011).

Por este motivo, la gerencia de investigación estratégica en exploración y yacimiento PDVSA- Intevp, ha creado un proyecto de desarrollo de tecnología de nuevos trazadores, en el cual se evaluarán compuestos de fácil acceso (obtención), económicos, y de bajo impacto ambiental, como la cafeína evaluada en este trabajo de investigación.

3.2. La cafeína

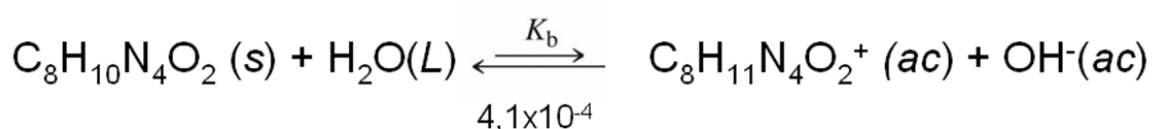
En este sentido, la cafeína 1,3,7-trimetilxantin, como su estructura lo refleja (Figura 2) es un compuesto químico constituido por cuatro de los elementos más comunes en la Tierra: carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Es una molécula aquiral, perteneciente al grupo de alcaloides, (metil xantinas o xantinas), grupo importante de aminas biológicamente activas. Se encuentra presente en muchas especies de plantas, incluidas las semillas de café, cítricos,

aceite de oliva, hojas de té y granos de cacao (Wilson y Temple, 2004; Chen, 2017). Otras xantinas metiladas incluyen teofilina, teobromina y paraxantina; isómeros, o variaciones químicas, de la cafeína, productos primarios del metabolismo de este compuesto en los seres humanos (Wilson y Temple, 2004)

Es obtenida por diversos procesos como la descafeinización del café y diversas hojas de té; metilando los compuestos orgánicos teofilina o teobromina, o se sintetiza a partir de dimetilurea y ácido malónico (Wilson y Temple, 2004).

Las aminas son compuestos polares debido a la capacidad de formar enlaces de puentes de hidrógeno y a la suma de los momentos dipolares del par de electrones no enlazados y de los enlaces C-N y H-N. Sin embargo, en la estructura química de la cafeína, la electronegatividad del N, y los metilos sustituyentes, producen que el enlace N-H reduzca su polaridad, así mismo, la solubilidad de este compuesto disminuye producto del efecto estérico de los metilos, que impide que el solvente, en este caso, el agua pueda rodear la molécula, por lo que el proceso de solvatación es menos efectivo (Yurcanis, 2008; Wade, 2011).

Además este compuesto presenta un comportamiento alcalino debido a que su par de electrones no enlazados pueden formar un enlace con un electrófilo, o actuar como una base débil de Bronsted-Lowry aceptando un protón ácido (Reacción 1), comúnmente la interacción con otros compuestos produce la protonación de la amina, la cual forma una sal de amonio (Yurcanis, 2008; Wade, 2011).



Reacción 1. Equilibrio Químico de la cafeína

La estructura de este compuesto presenta electrones no enlazados ubicados en orbitales sp^2 , lo que produce que dichos electrones se encuentren atraídos al nitrógenos y por tanto, menos disponibles para enlazarse a un protón, esto produce que la reactividad de este compuesto sea baja, por lo cual es considerado un compuesto recalcitrante, debido a que presenta una estructura química estable y resistente al ataque biológico (Yurcanis, 2008; Wade, 2011).

El carácter aromático de la cafeína se debe a que los que los átomos de nitrógeno están prácticamente en un mismo plano como se observa en la figura 2 (Wade, 2011).

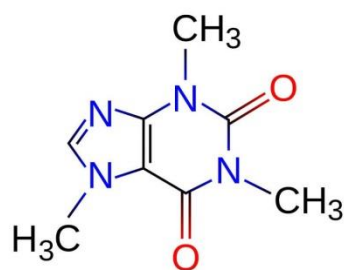


Figura 2. Estructura de la cafeína

3.2.1. Propiedades fisicoquímicas

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas de la cafeína, esta consiste en un polvo blanco similar al almidón de maíz o a cristales prismáticos sedosos flexibles largos, a temperatura ambiente, es inodora y ligeramente amarga. Es moderadamente soluble en agua a temperatura ambiental y se disuelve libremente en agua caliente. A continuación, se presentan mediante una tabla las propiedades fisicoquímicas de la cafeína (Ficha de datos de seguridad de la cafeína Merck, 2018).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la cafeína²

Formula Química	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Masa Molecular (g/mol)	194,2
Densidad (g/cm³)	1.23
Punto de Fusión (°C)	238
Punto de Sublimación (°C)	178
Solubilidad en agua (80°C)	20g/100 ml H ₂ O
Acidez (pK_a)	-0.13-1.22
Valor de pH (10 g/l H₂O)	5,5-6,5

3.2.2. Uso como trazador en efluentes de aguas

Debido al amplio uso de la cafeína en las industrias alimentaria y farmacéutica, este compuesto ingresa al medio ambiente a través de los efluentes líquidos y los desechos sólidos de las instalaciones de procesamiento y los desechos domésticos, es por ello que se observa con tanta frecuencia en el ambiente acuático, incluyendo aguas residuales, aguas superficiales y aguas subterráneas, la cafeína puede ser un trazador antropogénico para las fuentes de agua contaminadas y se ha incluido como un contaminante orgánico emergente (Buerge *et al.*, 2003; Deblonde *et al.*, 2011; Arfanis *et al.*, 2017).

El primer estudio que informó la presencia de cafeína en muestras de agua fue presentado por Weigel *et al.*, 2001), siguiendo la misma línea de investigación Paiga & Delerue- Matos en el 2017 reportaron concentraciones de este compuesto en las costas portuguesas. En su trabajo evaluaron la cafeína como trazador químico de contaminación antropogénica. Por otra parte, determinaron mediante una evaluación de riesgos, que la cafeína no presenta riesgo de

²Ficha de datos de seguridad de la cafeína Merck, 2018

toxicidad para los peces o daphnia, pero puede tener un posible efecto tóxico sobre las algas; lo que indica que este compuesto tiene un bajo impacto ambiental y su uso como trazador no solo es efectivo sino acertado.

No obstante, este compuesto no solo ha sido usado como trazador en agua de mar sino también en aguas subterráneas (James *et al.*, 2016; Richards *et al.*, 2017). Según Bourge *et al.* (2003) la lixiviación, la biodegradación y la reacción con radicales hidroxilo son los principales medios por los que se elimina la cafeína de las aguas.

3.2.3. Rutas de degradación de la cafeína

Inicialmente los estudios realizados sobre el proceso de degradación de la cafeína fueron enfocados en un ambiente aeróbico (Ashihara y Crozier, 2001). Algunas cepas bacterianas pertenecientes a los géneros *Serratia* y *Pseudomonas*, y las cepas fúngicas pertenecientes a *Aspergillus*, *Penicillium* (Asano *et al.*, 1994; Mazzafera *et al.*, 1996) *Stemphylium*, *Rhizopus* y *Phanerochaete* se ha informado que son capaces de degradar la cafeína, utilizándola como fuente de nitrógeno (Hakil *et al.*, 1998; Mohaopatra *et al.*, 2006).

Los estudios relacionados con la degradación de la cafeína en un ambiente anaeróbico han sido limitados, sin embargo, los pocos estudios realizados han coincidido que existen dos vías de degradación: la N- metilación y la oxidación de C-8. La ruta de degradación de la cafeína en células eucariotas y procariontes se da en la figura 3; sin embargo, en este trabajo de investigación se describirá el proceso de degradación de la cafeína realizado por las bacterias (Gokulakrishnan *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2018).

En la ruta de degradación producto de las bacterias, la cafeína es convertida en teobromina y paraxantina en forma paralela por N-metilación. La desmetilación adicional forma xantina con 7-metilxantina como intermediario. También hay evidencia de oxidación de xantinas, mono y dimetilxantinas a sus respectivos ácidos úricos, que entran en la vía catabólica de la purina (Blecher y Lingens, 1977). La oxidación de la posición C-8, es otro proceso que también puede ocurrir, aunque no es el más común, en la literatura ha sido estudiado en cepas cultivadas del género *Klebsiella* y *Rhodococcus*, convirtiendo inicialmente la cafeína a ácido 1,3,7 trimetilúrico con la promoción de la degradación a 3,6,8-trimetilallantoína (Madyastha y Sridhar, 1998), en la figura 4 se explica este proceso.

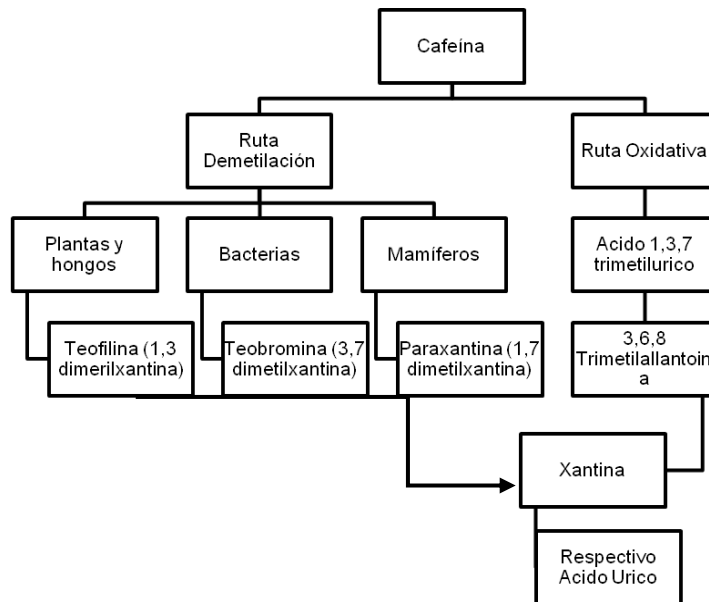


Figura 3. Ruta general de la degradación de la cafeína en células procariotas y eucariotas (Modificado de Gokulakrishanan, 2005)

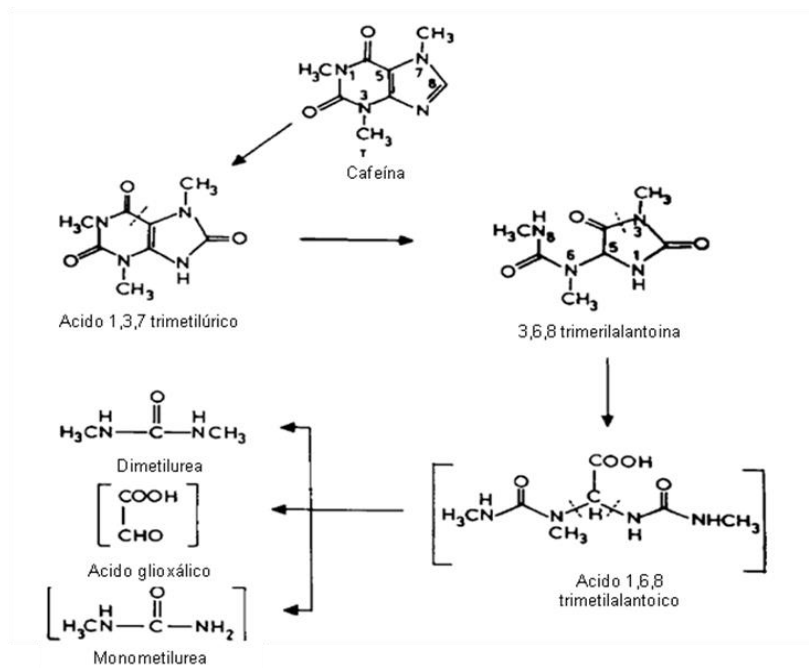


Figura 4. Ruta oxidativa para el metabolismo de la cafeína (Madyastha y Sridhar, 1998)

Entendiendo la química de la cafeína y teniendo en cuenta que los fluidos (agua de formación y petróleo) y el sustrato rocoso en un yacimiento petrolífero se componen de especies químicas que por sus propiedades pueden interactuar con este compuesto es necesario contar con una buena caracterización de dichos fluidos.

3.3. Agua de formación

Dentro de las aguas subterráneas se encuentran las aguas asociadas a los yacimientos petrolíferos, denominadas aguas de formación, este término para la industria petrolera no tiene significado genético o correspondiente a la edad del agua, hace referencia al agua presente en los poros y fracturas de las rocas yacimiento antes de que estas sean extraídas (Kharaka y Hanor, 2014).

Químicamente, las aguas de formación pueden contener gases disueltos como dióxido de carbono (CO_2), oxígeno (O_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y gases orgánicos como metano (CH_4); se caracterizan por la presencia de cationes; Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} ; aniones Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y CO_3^{2-} ; y especies orgánicas tales como; acetato, propionato, butirato, valerato, oxalato, malonato, maleato, succinato, ácido carboxílico, BTEX (benceno, tolueno, xileno y etilbenceno), HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) y otras especies orgánicas menos comunes como; aminoácidos (serina, glicina, alanina y ácido aspártico), alquilfenoles, fenoles sustituidos con metilo, ácido benzoico, quinolinas,. La sumatoria de estas especies químicas en conjunto con las partículas coloidales conforman la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT), operacionalmente los SDT son todas aquellas especies químicas menores a 0,45 micrómetros (Kharaka y Hanor, 2014).

Según este parámetro, las aguas pueden clasificarse en salmueras (>100.000 mg/L de SDT), salinas (10.000 a 100.000 mg/L de SDT), salobres (1.000 a 10.000 mg/L de SDT) y dulces (<1.000 mg/L de SDT). Comúnmente las aguas de formación presentan una concentración de sólidos disueltos totales (SDT) en el intervalo de 200 mg/L a 300.000 mg/L (Freeze y Cherry, 1979; Kharaka y Hanor, 2014).

La concentración de la cafeína se podría ver comprometida por la salinidad y el pH del agua, la primera, afecta directamente la solubilidad de las especies debido a que se relaciona directamente con la fuerza iónica del medio, a mayor fuerza iónica mayor solubilidad de las especies y viceversa, en cuanto al pH, es necesario tener en cuenta que en una solución todos las especies químicas se encuentran en equilibrio al tener el sistema un cambio en las concentración de protones reflejado en el pH el sistema por el principio de Le Chatelier intentará compensar el cambio para regresar al equilibrio, es decir para el caso de la cafeína un pH ácido implicaría un desplazamiento hacia la derecha del equilibrio, lo que produciría una desestabilización de la molécula (Reacción 1) (Chang, 2013).

La alta concentración de especies orgánicas polares en el agua debido a que la cafeína presenta un momento dipolar de 3,64 es lo que influirá en que haya o no interacción; y esto depende a su vez de la interacción que haya entre el agua y el crudo (Merck, 2018).

Por otra parte, en el agua de formación no solo se encuentran presente especies orgánicas e inorgánicas, si no también microorganismos tales como, bacterias, hongos, levaduras y virus; que contribuyen activamente en procesos de degradación de crudos y corrosión de tuberías (Augustinovic *et al.*, 2012; Shelton *et al.*, 2016; Pannekens *et al.*, 2018).

En un yacimiento petrolífero estos microorganismos se distribuyen principalmente en al agua, es por ello, que factores como la temperatura, la salinidad y el pH controlan la biodegradación del crudo ya que estos factores controlan la actividad bacteriana. Las *Proteobacterias* y *Euryarchaeotas* son las bacterias comúnmente encontradas en los yacimientos petrolíferos ya que tienen la capacidad de adaptarse a un amplio rango de temperatura, salinidad y pH, en muchos casos estas bacterias forman biopelículas o agregados de microorganismos en los que las células se integran en una matriz de producción propia de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) que se adhieren entre sí o a una superficie lo que les proporciona una capa protectora contra los factores externos, que incluyen la desecación, la temperatura el pH y la salinidad, así como también les permite la adsorción de nutrientes (Pannekens *et al.*, 2018).

La actividad bacteriana a su vez se encuentra controlada por el contacto directo con los donantes de electrones presentes en el crudo y los aceptores de electrones presentes en el agua. En ausencia de los aceptores de electrones más favorables, el oxígeno y el nitrato, la sulfatoreducción y la metanogénesis sintrófica son los procesos dominantes en la biodegradación del crudo. Si el sulfato está presente en concentraciones $>50 \mu\text{M}$, la reducción sulfato reducción es el proceso dominante sobre la metanogénesis. Si el sulfato está ausente como aceptador de electrones, muchos sulfatoreductores pueden cambiar su metabolismo a la degradación del crudo fermentativo, produciendo ácidos grasos de cadena corta, hidrógeno molecular y dióxido de carbono; la fermentación de hidrocarburos solo es termodinámicamente factible cuando se acopla a la metanogénesis agotando tanto el hidrógeno como el acetato, por lo que se puede decir que estos dos tipos de bacterias siempre trabajan en conjunto (Kobayashi *et al.*, 2012; Pannekens *et al.*, 2018).

3.4. El petróleo

El petróleo, se define como cualquier ocurrencia natural de material en estado gaseoso (gas natural), líquido (crudo) y semi-sólido o sólido (asfalto y bitúmen)(López, 2006).

Químicamente, está definido como una mezcla de hidrocarburos; saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos; siendo los hidrocarburos saturados los de menor polaridad, peso molecular, aromaticidad y reactividad a diferencia de las resinas que son los compuestos que

presentan la mayor polaridad, peso molecular, aromaticidad y reactividad. Por lo tanto, la mayor interacción entre un crudo y la cafeína se verá reflejado en crudos con alta concentración de resinas y asfaltenos (Tissot & Welte, 1984; López, 2006; Escobar, 2008).

La concentración de resinas y asfaltenos y la distribución de los tipos de hidrocarburos (saturados y aromáticos), son las principales variables que definen las diferencias en la gravedad API y viscosidad de los crudos entre sí (Hunt, 1979).

La gravedad API, es una escala de gravedad específica (relación masa y masa de un volumen igual de agua a una temperatura especificada) desarrollada por el Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) para medir la densidad relativa de crudos, expresada en grados, es decir, para establecer que tan livianos o pesados pueden ser. La tabla 3 muestra la clasificación de los crudos de acuerdo a su gravedad API. La gravedad API es medida mediante un hidrómetro y fue diseñada de tal manera que la mayoría de los valores quedaran entre 10° y 70° de gravedad API (Escobar, 2008; Schlumberger, 2018).

Tabla 3. Clasificación del crudo según su °API

Crudo	Escala de °API
Condensados	>50
Livianos	30-40
Medianos	22-2,9
Pesados	10-21,9
Extrapesados	<10

La fórmula arbitraria utilizada para obtenerla es:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{g.e.} - 131,5 \text{ a } 60^{\circ}F$$

Ecuación 1. Fórmula para calcular °API

La viscosidad es una de las características más importantes de los hidrocarburos en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica. La viscosidad de un fluido mide la resistencia que éste ofrece por fricción ante una fuerza de corte que se aplica (Barberii, 1998)

La viscosidad de los crudos es estimada comúnmente por la gravedad API, la temperatura y la relación gas/crudo. Generalmente, se supone que los componentes que determinan la viscosidad de los crudos son los constituyentes polares, es decir, las resinas y los asfaltenos, a mayor cantidad de estos compuestos, mayor es la viscosidad (Hernández *et al.*, 1983).

En síntesis, las tendencias generales encontradas en la literatura en cuanto la variación de la viscosidad de los crudos son las siguientes: La viscosidad aumenta a medida que la temperatura disminuye, aumenta la presión aumenta, disminuye la gravedad API, disminuye la relación gas/líquido y con el peso molecular de los componentes (Martínez A. , Estudio de variables que afectan la viscosidad de los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, 2009).

Los fluidos antes descritos están en constante relación lo que promueve las interacciones orgánicas-inorgánicas favoreciendo las modificaciones en el sistema que podrían mejorar o disminuir la calidad del yacimiento (Tissot & Welte, 1984).

3.5. Procesos de interacción fluido-fluido

El contacto entre los fluidos presentes en un yacimiento petrolífero genera interacciones entre los compuestos químicos que componen los hidrocarburos y el fluido acuoso. En función de su polaridad, los compuestos polares tenderán a disolverse en las aguas de formación a diferencia de compuestos menos polares que se disolverán en menor proporción, como los poliaromáticos y alcanos, de esta manera obtienen parte de su composición orgánica. Así mismo, pueden ocurrir formación de emulsiones, mezcla de dos líquidos inmiscibles mediante un agente emulsionante, producidas generalmente por la presencia de resinas y asfaltenos presentes en el crudo, que desempeñan el papel de emulsionantes naturales. La estabilidad de estas emulsiones va a depender de las características del agua y de las propiedades físicas del crudo (viscosidad y densidad), favorecidas a su vez a bajas concentraciones de sólidos disueltos totales (Velásquez y Pereira, 2014).

Existen emulsiones crudo en agua y agua en crudo dependiendo de la relación en la que se encuentren ambos fluidos. Las emulsiones más comunes encontradas son agua en crudo (Velásquez y Pereira, 2014).

3.6. Procesos de interacción fluido-roca

La interacción entre las aguas de formación y la composición mineral del sustrato rocoso está determinada por los siguientes procesos hidrogeoquímicos; disolución y precipitación de minerales, intercambio iónico, intercambio isotópico y fenómenos de sorción. Para este estudio el principal proceso, es el fenómeno de sorción, debido a que permitirá establecer si existe o no, interacción entre la matriz porosa del yacimiento (cuarzo, feldespato, micas, y arcillas) y la cafeína (Custodio y Llamas, 1976).

3.6.1. Fenómeno de sorción

La sorción, es un término genérico que incluye los procesos de absorción, interacción de especies en la estructura de los minerales y adsorción, interacción de especies en la superficie

del mineral. Debido a que el fenómeno de adsorción ocurre con mayor frecuencia, en los siguientes párrafos se describen los tipos de adsorción existentes, los factores que intervienen en dicho fenómeno, y la adsorción de compuestos orgánicos en arcillas (Orihuel, 1982; Artioli, 2018).

Existen dos tipos de adsorción; la fisisorción y la quimisorción, diferenciadas entre sí por el tipo de fuerzas que intervienen en el proceso; Van der Waals en la primera, que requiere de una baja energía de activación y el proceso es fácilmente reversible, y en la quimisorción enlaces covalentes, donde se requiere de una alta energía de activación, siendo relativamente lenta y no fácilmente reversible (Artioli, 2018).

Ambos procesos dependerán de las propiedades del adsorbente, en este estudio, las arcillas; filosilicatos constituidos por dos unidades estructurales; una capa tetraédrica constituida por tetraedros de Si-O y una capa octaédrica (brucita o gibsita), arreglo de cationes (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , o Fe^{3+}) en coordinación octaédrica con un anión oxígeno o hidroxilo. La disposición de las capas tetraédricas y octaédricas constituyen las diferentes estructuras de las arcillas; T:O (1:1), T:O:T (2:1) y T:O:T:O (2:2 o 2:1:1) (Hurlburt y Klein, 1991).

Dentro del grupo estructural T:O:T (2:1), existen minerales expansivos y no expansivos (micas). Estos grupos se distinguen por la expansión del espaciado interplanar en los minerales expansivos cuando forman un complejo estable con el agua. A su vez, la similitud entre grupos de minerales expansivos (montmorillonita y vermiculita) requiere una distinción adicional; realizada al formar un complejo montmorillonita-glicerol, expandiendo el espaciado interplanar, diferenciándolos de esta manera de los minerales del grupo de la vermiculita, que permanecen inalterables (Justo y Morillo, 2013).

Por otra parte, las arcillas presentan propiedades, que le confieren la capacidad de adsorber ciertas sustancias a saber: área superficial, carga superficial, superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CIC). El área específica, es el resultado directo de las dimensiones y forma de la partícula; la carga superficial puede ser permanente, si es producida por sustituciones isomórficas, e inducida, si es producto de la disociación de grupos funcionales (dependiente del pH); la superficie específica (área de superficie externa + área de superficie interna, por unidad de masa) implica el área reactiva de un mineral, en las arcillas es elevada, lo que favorece el fenómeno de adsorción (Newman, 1987).

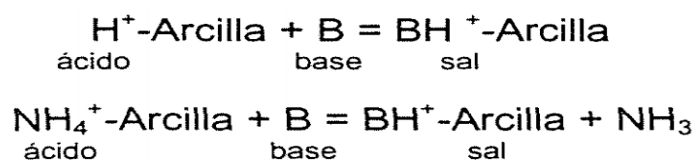
Por lo anteriormente mencionado, en las capas tetraédricas y octaédricas se producen sustituciones catiónicas que pueden generar un déficit de carga, para compensar ese desequilibrio las arcillas tienden a incorporar a su estructura en los huecos dejados entre los

apilamientos de capas T:O o T:O:T cationes, existentes en las soluciones acuosas. Estos cationes pueden ser movilizados o no, dependiendo del enlace que tiendan a formar con la estructura, si son enlaces más fuertes, las estructuras tienden a denominarse micas y no arcillas. Las arcillas tipo T:O:T son las que se encuentran más descompensadas eléctricamente y por tanto serán las que tengan una mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Newman, 1987).

El fenómeno de adsorción entre las arcillas y compuestos orgánicos es fundamentalmente de tipo electrostático, depende de la afinidad química entre la estructura del mineral y los compuestos orgánicos, determinada por la fase acuosa presente, la estructura y configuración de la molécula orgánica y los grupos funcionales presentes en dicha molécula. Los mecanismos que influyen en el proceso de adsorción de compuestos orgánicos en arcillas son los siguientes; intercambio iónico, formación de una semisal, puentes de hidrógeno, adsorción por electrones π , adsorción por fuerzas de dispersión, adsorción por fuerzas hidrofóbicas y protonación de moléculas orgánicas en las superficies arcillosas (Newman, 1987; Kowalska, 1994).

El intercambio iónico, implica la adsorción de cationes y aniones orgánicos en los minerales arcillosos; la formación de una semisal se produce cuando las bases orgánicas neutras se adsorben a arcillas protonadas en exceso, entonces el protón es compartido por las dos moléculas, formando un fuerte puente de hidrógeno simétrico entre ellas; los puentes de hidrógeno (enlace entre un hidrógeno y un elemento electronegativo). La adsorción se lleva a cabo también por donación de electrones π , cuando moléculas orgánicas aromáticas, insaturadas y sus derivados actúan como bases de Lewis y se unen a cationes intercambiables (serie de transición); por agregación de las moléculas mutuamente atraídas por sus grupos hidrofóbicos y por fuerzas de dispersión, mecanismo que complementa los otros tipos de uniones (Mortland, 1970; Kowalska, 1994).

La protonación de moléculas en superficies arcillosas, es el mecanismo que posiblemente produzca la interacción entre la cafeína y el sustrato adsorbente; es una forma de adquisición de carga por reacciones ácido-base (Reacción 2). La existencia de un compuesto orgánico en forma catiónica va a depender de varios factores; naturaleza del compuesto, acidez, capacidad de la arcilla de ceder protones, fuerza del campo del catión inorgánico, basicidad de las moléculas adsorbidas, contenido de agua del sistema y naturaleza del emplazamiento de la carga de capa (tetraédrica u octaédrica) (Mortland, 1970; Kowalska, 1994).



Reacción 2. Reacción de protonación. H⁺ o NH₄⁺ intercambiables en los lugares de intercambio catiónico (Kowalska, 1994)

Una vez entendido el comportamiento de los fluidos en el yacimiento y las diferentes interacciones existentes (roca-fluido y fluido-fluido), es necesario tener en cuenta que la movilidad de dichos fluidos no solo va a depender de sus propiedades físicas y químicas, sino de la arquitectura del yacimiento, una manera de determinar la trayectoria de estos fluidos es mediante la inyección de un componente ajeno al yacimiento (trazador) y su seguimiento para observar la retención-irrupción del mismo.

4. ANTECEDENTES

En relación con lo anteriormente descrito, en la presente sección son presentados los trabajos de investigación internacionales concernientes al uso de la cafeína como trazador en efluentes de aguas. En esta área son pocos los estudios que se tienen; principalmente enfocados en el área ambiental, determinación de contaminación utilizando este compuesto como trazador natural debido a su fácil ingreso por desechos antropogénicos en ambientes acuáticos.

Dichos estudios no se han reportados en aguas asociadas a yacimientos petrolíferos, en donde varias generaciones de trazadores han sido utilizadas, según los requerimientos de cada proyecto.

Seiler et al., (1999) fueron los primeros en evaluar la cafeína como trazador de contaminación de aguas residuales en pozos de aguas subterráneas, para ello determinaron la movilidad y estabilidad química de este compuesto mediante la variación de su concentración. Los resultados indican que la cafeína presenta una movilidad similar al medio al que se encuentran y por tanto puede usarse como indicador de descargas de aguas residuales domésticas, aunque su utilidad es limitada debido a que no es conservativa, ya que está sujeta al metabolismo bacteriano tanto en sistemas anaeróbicos como aeróbicos.

Siguiendo la misma línea de investigación, **James et al., (2016)** y **Richards et al., (2017)** evaluaron un conjunto de contaminantes emergentes, entre ellos la cafeína, como trazadores de contaminación bacteriana de sistemas sépticos. Para cumplir el objetivo de este estudio realizaron correlaciones entre la carga bacteriana y la concentración de la cafeína, obteniendo correlaciones positivas, lo que sugiere su potencial para establecer un origen fecal, además

determinaron que la cafeína tiene una movilidad similar a las aguas de corriente receptora (sistemas sépticos).

La evaluación de la cafeína como trazador incluye la determinación de parámetros como la capacidad de adsorción al medio poroso. Autores como Hajj-Mohamad *et al.*, (2017) han realizado este tipo de investigación.

Hajj-Mohamad *et al.*, (2017) Evaluaron productos farmacéuticos como trazadores de aguas residuales. Para ello, estudiaron la dinámica de sorción de dichos productos farmacéuticos, entre ellos, la cafeína, en materiales suspendidos y sedimentos en sistemas de alcantarillado mediante un sistema de prueba de laboratorio en condiciones estáticas y dinámicas.

Los resultados a escala de laboratorio indican que la adición de aguas pluviales a las aguas residuales, produce un cambio en el equilibrio, desorbiendo de esta manera los productos farmacéuticos desde la fase sólida a la acuosa, a su vez establecieron que la cafeína fue uno de los compuestos que se desorbió más rápidamente y, por lo tanto, será un trazador útil para estudiar la dinámica de los sistemas de alcantarillado influenciados por las aguas pluviales.

La cafeína también se ha utilizado como indicador de contaminación de aguas salinas, estos estudios presentan importancia para esta investigación debido al tipo de agua con la cual se trabajará. El primer estudio que reportó la presencia de la cafeína en muestras de agua de mar fue presentado por **Weigel *et al.*, (2001)**. Los autores reportaron un grupo de compuestos que anteriormente no se habían estudiado en los ecosistemas marinos, que incluyó la cafeína.

Por otra parte, **Cantwell *et al.*, (2016)** analizaron la cafeína en el puerto de Boston con el objetivo de identificar las tendencias temporales, comparar las concentraciones actuales con datos recopilados previamente en 1998-1999 por Siegner & Chen (2002); y evaluar la cafeína como trazador de aguas residuales sanitarias no tratadas. Los análisis indican que la cafeína tuvo una variación de 15 ng/L en el puerto exterior con un valor máximo de 185ng/L en el puerto interior, producto de efectos combinados de desbordamiento de aguas residuales, y las descargas ilícitas de aguas residuales sanitarias en los desagües pluviales municipales. Las distribuciones espaciales de la cafeína permitieron identificarlos desbordamientos de aguas residuales como principales fuentes de contaminación y la comparación de los resultados actuales con los datos de 1998-1999 muestra reducciones en los niveles de cafeína, atribuibles a las nuevas regulaciones ambientales implementadas en la zona. Los resultados obtenidos demuestran la utilidad de la cafeína como un indicador de la contaminación de las aguas residuales sanitarias en los estuarios urbanos.

Paiga y Delerue-Matos (2018) afirman lo anteriormente descrito, evaluando la cafeína como un trazador químico de la contaminación del agua de mar en cinco ciudades de la zona costera del norte de Portugal, en el Océano Atlántico, durante la temporada de verano. La cafeína se detectó en todas las muestras en el rango de concentración de 18 a 525 ng/L. La concentración promedio más alta (525 ng/L) de este compuesto se encontró en muestras de agua de mar de la Ciudad 3 (Figura 5), cuya densidad poblacional era alta, así como su afluencia turística. El valor más bajo encontrado (18 ng/L) corresponde a la ciudad 1 (Figura 5); con baja densidad poblacional; estos resultados fueron correlacionados con resultados microbiológicos, obteniéndose que la calidad del agua disminuye a medida que aumenta la concentración de cafeína en las muestras analizadas.

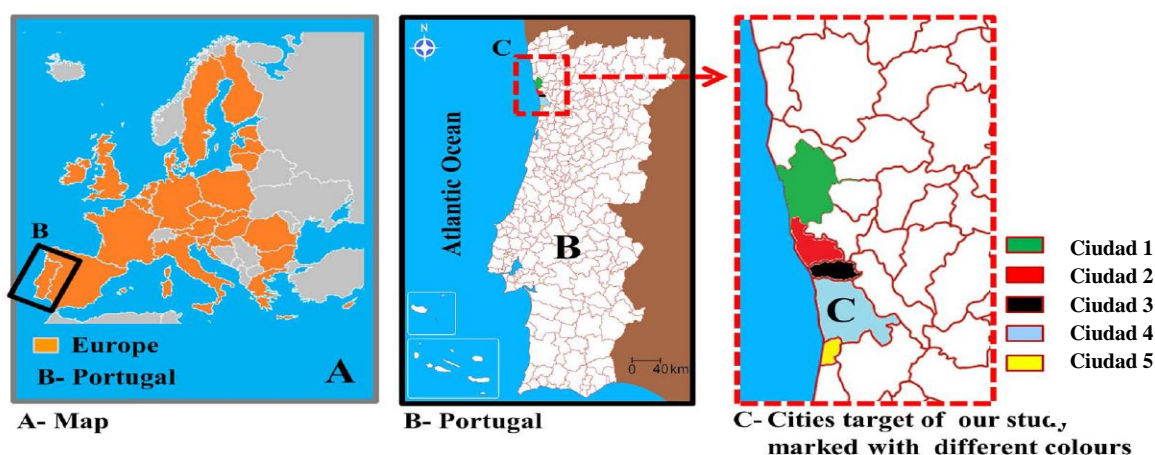


Figura 5. Sitios de muestreo (Paiga & Delerue-Matos, 2018)

5. ZONA DE ESTUDIO

En esta sección se describen los aspectos generales de la zona de estudio que incluyen; ubicación geográfica, marco geológico y marco estructural.

5.1. Ubicación geográfica

Desde el punto de vista político-administrativo, el campo Zuata Norte está ubicado en la jurisdicción del municipio José Tadeo Monagas en el estado Anzoátegui. Geográficamente (figura 6) se sitúa en la zona occidental de la FPOHC, específicamente en el área Junín, a 10 Km al suroeste de la población de Pairaguán y al sur del campo Budare, en los límites de los estados Guárico y Anzoátegui. Debido a su particular ubicación los crudos de este campo tienen gravedades entre 13 y 17 °API (PDVSA, 2016).

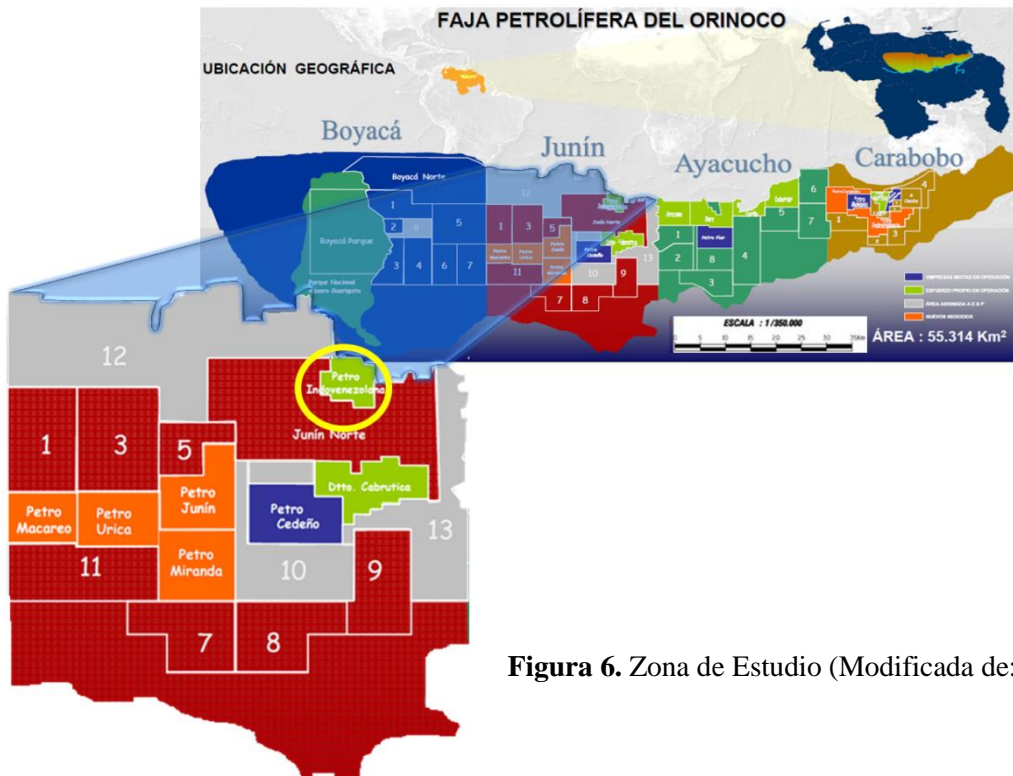


Figura 6. Zona de Estudio (Modificada de: PDVSA CVP, 2013)

5.2. Marco Geológico

El Campo Norte Zuata, forma parte del flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela, presenta una secuencia sedimentaria que va desde el Paleozoico hasta el Reciente y descansa sobre rocas Precámbricas constituidas por el Complejo Ígneo–Metamórfico de Guayana (Mendoza, 2005).

La secuencia sedimentaria de base a tope se constituye de la siguiente manera (figura 8); un basamento Arqueozoico de rocas ígneas y metamórficas equivalentes al Complejo Imataca; discordante sigue una secuencia de edad Paleozoico, representada por las formaciones Carrizal y Hato Viejo de edad Carbonífero. Discordante se encuentran rocas de edad Cretácica, representado por el Grupo Temblador, constituido por las formaciones Canoa y Tigre (Miembros la Cruz, Infante y Guavinita). En el Campo Norte Zuata varios pozos han perforado los sedimentos correspondientes a las formaciones Tigre y Canoa. Este intervalo sedimentario se adelgaza y desaparece en forma de cuña en dirección sur, hacia el escudo de Guayana, como consecuencia de la erosión y acuñaamiento de las formaciones Tigre y Canoa respectivamente (González de Juana et al., 1980; Mendoza, 2005).

Discordante a esta secuencia se encuentran rocas de edad Terciaria, representados por las formaciones Merecure, Oficina y Freites. En la FPOHC, en este periodo ocurrieron tres ciclos que se ilustran en la figura 7: Ciclo I (Oligoceno), Ciclo II (Mioceno Inferior-Medio) y Ciclo III (Mioceno Superior-Plioceno). Sin embargo, es de interés en esta investigación los

ciclos II y III, en los cuales fueron depositados parte de los sedimentos que conforma la columna del Campo Zuata Norte (González de Juana et al., 1980; Mendoza, 2005).

Los ciclos II y III pertenecen al Mioceno, subdivididos en cinco unidades litoestratigráficas correlacionadas regionalmente, representando los mayores intervalos de alternancia de areniscas y lutitas. El ciclo II tiene su máximo de transgresión en la parte inferior del Mioceno medio y lo constituye la Formación Oficina, compuesta por areniscas que conforman la zona basal de la Unidad I (Formación Oficina Inferior en Junín), seguido hacia arriba por un intervalo predominantemente lutítico, Unidad II (Formación Oficina Medio en Junín); estas lutitas representan la máxima transgresión de este ciclo. En secuencia hacia la parte superior de la sección están las lutitas que gradan a areniscas regresivas, las cuales están cubiertas por areniscas que indican el comienzo del ciclo III (regresión). Estos dos paquetes arenosos conforman la Unidad III (Formación Oficina Superior en Junín) estas areniscas gradan a lutitas de la Unidad IV, las cuales corresponden al ciclo III, cuyo pico máximo de transgresión se halla en la parte superior del Mioceno medio, conformado por las formaciones Oficina (Superior) y Freites. La Unidad IV está cubierta por areniscas regresivas de la Unidad V (Freites) (Audemard *et al.*, 1985; Mendoza, 2005).

UNIDADES		LITOSTRATIGRAFICAS				
EDAD	UNIDAD	SECTOR	BOYACÁ	JUNÍN	AYACUCHO	CARABOBO
PLEISTOC						MESA
MIOCENO SUP. PLIOCENO						LAS PIEDRAS
MIOCENO MEDIO	UNIDAD V					
	UNIDAD IV			FREITES	FREITES	FREITES
	UNIDAD III			OFICINA SUPERIOR	OFICINA	OFICINA PILON
						JOBO
MIOCENO INFERIOR	UNIDAD II			OFICINA MEDIO		OFICINA YABO
	UNIDAD I		CHAGUARAMAS	OFICINA INFERIOR	MERECURE	OFICINA MORICHAL
OLIGOCENO			ROBLECITO			
			LA PASCUA			

Figura 7. Unidades litoestratigráficas de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez (Mendoza, 2005)

5.2.1. Formación Oficina

Esta formación perteneciente al Mioceno Inferior y Medio está constituida por areniscas y lutitas grises alternadas con intercalaciones de limolitas, argilitas y ocasionales lignitos. La unidad aumenta de espesor de sur a norte y tanto el contacto inferior como el superior son concordantes con las formaciones Merecure y Freites respectivamente (Kopper *et al.*, 2001).

La Formación de la Oficina dentro del área de estudio puede subdividirse en once secuencias de depósito de la A - K. Cada secuencia de deposición se ha caracterizado en términos de ambientes de deposición y mapeo, lo que ha permitido la visualización a través del tiempo de las facies y las geometrías del yacimiento. Dentro de las secuencias, los entornos de deposición incluyen una mezcla de fluvial, canal distributivo, estuario, canal de marea, llanura delta y planicie costera (Kopper *et al.*,2001).

Las arenas específicas de estudio en este trabajo de investigación son la F y G ubicadas en la parte basal de esta formación, correspondientes al desarrollo de cuerpos arenosos enmarcados dentro de bloques lutíticos que definen los yacimientos, por cambios de facies en la zona o por la presencia de estructuras desarrolladas, asociadas a fallas normales de desplazamientos variables entre 40 y 300 pies, rumbos oeste– este y NO–SE y de buzamientos al norte y/o al sur (Kopper *et al.*, 2001).

COLUMNA ESTRATIGRÁFICA REPRESENTATIVA DEL CAMPO ZUATA NORTE					
		Edad	Formación	Descripción Litológica	Ambiente
CENOZOICO		Cuaternario	Formación Mesa (probable)	Areniscas friables	Continental
	TERCIARIO	Mioceno Superior	Formación Freites	Lutitas grises y verdosas, areniscas variables de base a tope	Marino somero
		Mioceno Inferior a Medio	Formación Oficina	Arenisca y lutitas alternadas a grises con intercalaciones de limolitas, argilitas y algunos lignitos.	Deltaico
		Oligoceno a Mioceno Inferior	Merecure	Areniscas masivas intercaladas de limolitas y lutitas	Fluvial
MESOZOICO		Cretácico Superior	Tigre	Areniscas glauconíticas, limolitas grises a verdosas y lutitas carbonáticas	Marino somero
		Cretácico Inferior	Canoa	Areniscas conglomeráticas, limolitas y lutitas moteadas	Continental
CÁMBRICO		Carbonífero Inferior	Carrizal	Argilitas negras a verdosas y limolitas	Marino
		Devónico	Hato Viejo	Areniscas duras, arcosas y cuarcitas	Continental
		PRECÁMBRICO	Basamento ígneo-metamórfico	Granodioritas, granito, gneises y diorita	

Figura 8. Columna estratigráfica de la zona de estudio

5.3. Marco Estructural

La FPOHC se encuentra dividida en tres dominios estructurales; Dominio Occidental, Central y Oriental, el campo Zuata Norte se encuentra ubicado en el Dominio Occidental el cual presenta fallas con tendencia N60°E (PDVSA-CVP, 2013).

En el campo Zuata Norte la interpretación de estudios de sísmica 3D, junto con la información estratigráfica obtenida de los perfiles eléctricos de los pozos perforados en el área permitió establecer un modelo estructural (Pereira, 2017).

Como resultado del estudio, se precisó la estructura como un homoclinal de buzamiento al norte entre 1 y 2 grados y se detectó la existencia de dos sistemas de fallas, uno principal en sentido este-oeste, y otro menor con rumbo NO-SE y NE-SO, resultando que los yacimientos se encuentren enmarcados por trampas combinadas estructurales-estratigráficas, como se ilustra en la Figura 9 (PDVSA, 2016; Pereira, 2017).

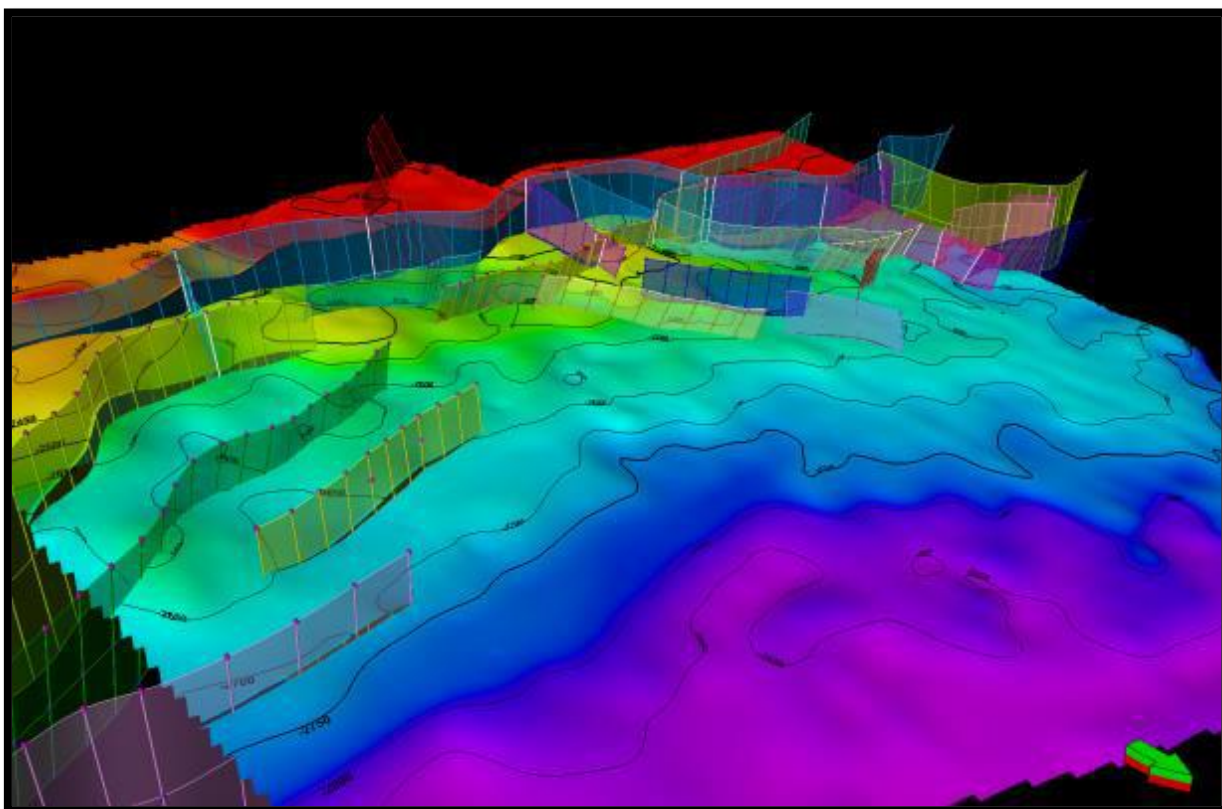


Figura 9. Relieve estructural y planos de falla del campo Zuata Norte tomado de PDVSA 2016

Las fallas E-O y NE-SO, son de tipo normal con extensiones mayores a 10 km, rumbo aproximado este – oeste, con buzamientos tanto al norte como al sur y desplazamientos verticales hasta de 300 pies. La falla ubicada al sur del campo es responsable de las acumulaciones de hidrocarburos, buza hacia el norte y posee una extensión mayor a 10 km y salto hasta de 300 pies, mientras que la ubicada al norte se extiende lateralmente por unos 7

km, es aproximadamente paralela a esta última, con buzamiento sur y desplazamiento entre 50 y 100 pies. Define un importante compartimiento estructural que se extiende casi a través de todo el campo, en el cual también se presentan otras fallas paralelas de menores extensiones que introducen anomalías locales, ya sea como pequeños bloques hundidos o como altos estructurales menores. Por otra parte, las fallas NO–SE son de tipo normal, de poca extensión de kilómetros y saltos de falla entre 40 y 75 pies, presentan buzamiento tanto al norte como al sur. Definen compartimientos estructurales menores que se hacen muy importantes cuando se combinan con los cierres estratigráficos de la sedimentación (PDVSA, 2016; Pereira, 2017).

6. MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se presentan los pasos seguidos para cumplir con los objetivos planteados; divididos en tres etapas según el esquema de la figura 10, a saber: campo, selección de muestras y laboratorio.



Figura 10. Esquema marco metodológico

6.1. Etapa de campo

Las muestras de agua y crudo fueron captadas a nivel de cabezal de pozo, en envases de polietileno de 20 L de capacidad. Inicialmente, se dejó fluir por aproximadamente 2 minutos el fluido para eliminar residuos adheridos a la tubería de muestreo. Estas muestras se caracterizaron por presentar un tipo de crudo espumoso, que ocasionó un retraso en la toma de muestra debido a que mostraba un volumen equívoco, fue necesario reducir la espuma dejando reposar o por agitación, hasta lograr llenar el envase hasta su máxima capacidad.

6.2. Selección de muestras

Las muestras de agua y crudo utilizadas en esta investigación fueron tomadas de un grupo de muestras captadas para realizar la caracterización hidrogeoquímica de la zona de estudio. Partiendo de esto, en base a un informe hidrogeoquímico proporcionado por el personal que labora en el campo Zuata Norte, se escogió la muestra P304 (figura 11) que presentó un importante volumen de agua de formación extraíble, libre (no emulsionada) y con alta salinidad lo que permitió evitar la formación de emulsiones.

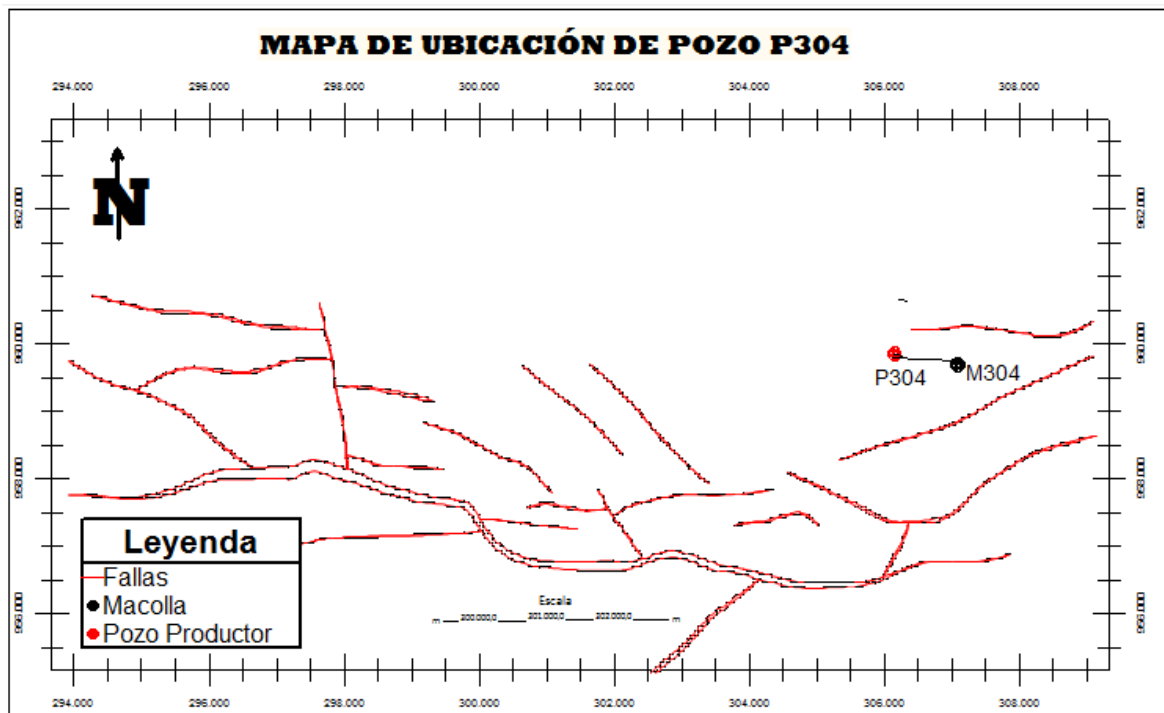


Figura 11. Mapa de ubicación de pozo P304

La muestra de matriz porosa utilizada fue un fragmento de núcleo del campo Zuata Norte P222 ubicado en la nucleoteca de PDVSA-Intevep, Los Teques (figura 12).

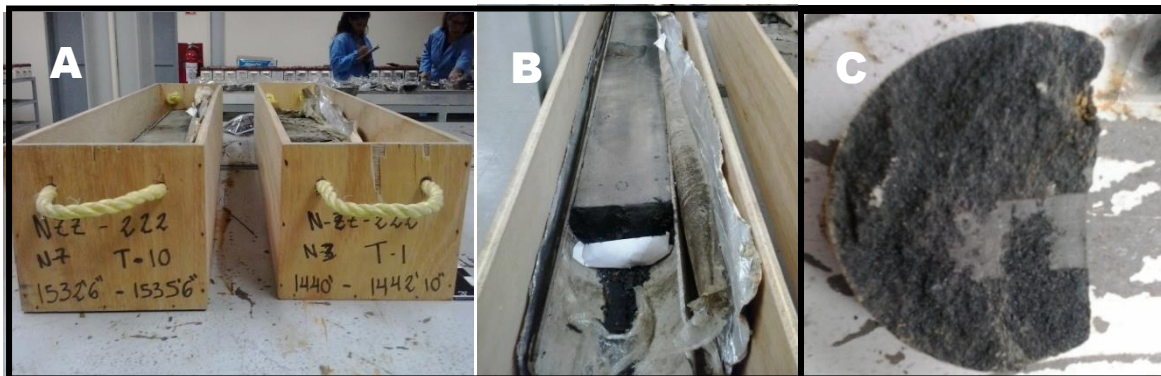


Figura 12. Muestra de núcleo pozo P222 ubicada en la nucleoteca de PDVSA Intevep, Los Teques.
A. Cajas para almacenar núcleo, **B.** Núcleo de pozo P222 1440', **C.** Muestra de núcleo tomada.

6.3. Etapa de Laboratorio

En esta etapa se llevó a cabo el diseño experimental propuesto, para dar respuesta a los objetivos planteados. Estuvo dividida como se muestra en la figura 13, en tres fases; caracterización de muestras (agua de formación, crudo y matriz porosa), simulaciones experimentales estáticas y, cuantificación de la cafeína.

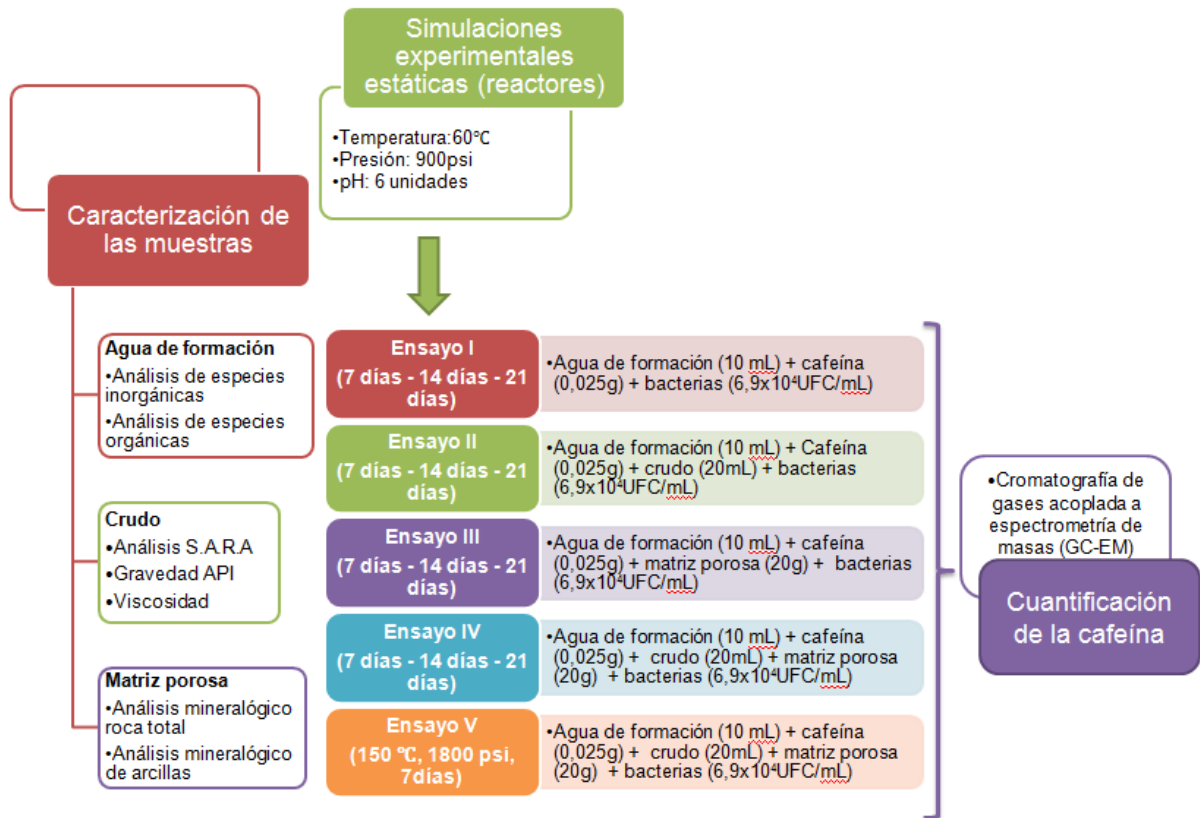


Figura 13. Esquema de la etapa de laboratorio y sus fases involucradas

6.3.1. Caracterización de las muestras

Debido a la interacción de la cafeína con los elementos presentes en un yacimiento petrolífero, vale señalar; crudo, agua y sustrato rocoso; la concentración de la cafeína puede disminuir y por tanto comprometer su potencial como trazador; es por ello que, se hace necesario realizar una caracterización de dichos elementos y de esta manera poder predecir y entender los procesos que puedan ocurrir durante las simulaciones experimentales.

6.3.1.1. Caracterización del agua de formación

Inicialmente fue necesario separar la muestra compuesta de agua y crudo por decantación. Posteriormente, se tomó una alícuota de agua de 40 mL para medir pH y conductividad; 10 mL para medir alcalinidad, 50 mL para la determinación de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , 50 mL para la determinación de Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} , y 1 L para determinar los compuestos orgánicos semivolátiles, tales como, ácidos, básicos y neutros.

El pH y la conductividad fueron medidos utilizando un potenciómetro marca Hach (Figura 14); y la alcalinidad a través del Kit Hach modelo AL-DT (figura 15), por titulación acidimétrica (método de colorimetría), cuantificando de esta manera los aniones mayoritarios HCO_3^- y CO_3^{2-} . Dichos parámetros fueron medidos atendiendo a la metodología recomendada

por la EPA según los métodos EPA 9040 o EPA 150.1, EPA 9050 o 120.1 y EPA 310.2 para pH, conductividad y alcalinidad respectivamente.



Figura 14. Potenciómetro marca Hach, modelo HQ 40D **Figura 15.** Kit Hach modelo AL-DT

Para la cuantificación de los cationes y los aniones mayoritarios Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} , la muestra fue inicialmente filtrada a través de lana de vidrio y posteriormente con una membrana tamaño de poro $0,45\mu\text{m}$, en un sistema al vacío; esto para eliminar residuos de crudo presentes en el agua de formación. La alícuota tomada para cationes se acidificó con 3 gotas de HNO_3 al 65% v/v para disminuir el pH y de esta manera evitar tanto la precipitación de especies metálicas como absorción a la estructura de los envases.

La cuantificación de los cationes y aniones se realizó mediante la técnica de cromatografía iónica (CI) basada en la separación de iones a través del uso de una resina de intercambio iónico (Skoog *et al.*, 2006). Los análisis de los aniones Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} fueron realizados en los laboratorios de analítica de PDVSA Intevep, con el uso del equipo Dionex ICS 3000, marca Thermo Scientific (Apéndice A1; figura 49), siguiendo el método ASTM D-4327. Las condiciones cromatográficas utilizadas se encuentran en el Apéndice A1, tabla 16.

La determinación de los cationes Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} se realizaron, en el laboratorio de caracterización de aguas de PDVSA-Intevep; usando para ello un Cromatógrafo Iónico marca Metrohm modelo 850 (Apéndice A2; figura 50), manejado a través del software MagIC Net 2.3. La fase estacionaria utilizada fue una columna metrosep C4 de 150×4.0 mm de Metrohm, empacada con partículas de diámetro de $5\mu\text{m}$ y, como fase móvil, ácido oxálico (350 mg/L) a un flujo de 0.9 mL/min. Las disoluciones patrón se prepararon a partir de sales de los cationes a analizar utilizando ácido oxálico como disolvente, para la preparación de las muestras se utilizó de igual manera ácido oxálico. Las condiciones cromatográficas utilizadas se encuentran en el Apéndice A2; tabla 17.

La identificación de los compuestos orgánicos semivolátiles ácidos, básicos y neutros se realizó siguiendo el Método EPA 8270 C, mediante un cromatógrafo de gases 7890A, marca Agilent Technologies acoplado a un espectrómetro de masas 5975C marca Agilent Technologies (Apéndice A3; figura 51), las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en el Apéndice A3; tabla 18. La preparación de la muestra (Método EPA 3510) consistió en tomar 1 L de agua de formación (Figura 16.A) y hacer una extracción con tres volúmenes (5 mL) de diclorometano tanto a pH ácido como básico. Posteriormente, el extracto obtenido se concentró hasta llegar a un volumen de 1 mL utilizando un sistema Kuderna Danish, como se observa en las figuras 16.B; 16.C y 16.D.



Figura 16. Representación gráfica de la extracción y concentración de compuestos orgánicos presentes en aguas de formación. **A.** Muestra de agua de formación, **B.** Sistema Kuderna Danish, **C.** Compuestos orgánicos concentrados en el Sistema Kuderna Danish, **D.** Muestra de compuestos orgánicos concentrados

Para completar la caracterización fue realizado un conteo de la carga bacteriana presente en el agua de formación antes y después de los ensayos, por parte del personal de la gerencia de

Ambiente de PDVSA Intevep, a través de cultivos de bacterias en placas petri como las mostrada en la figura 17, por un tiempo aproximado de 24 h a una temperatura de 37 °C, utilizando aproximadamente 5 mL de agua de formación.

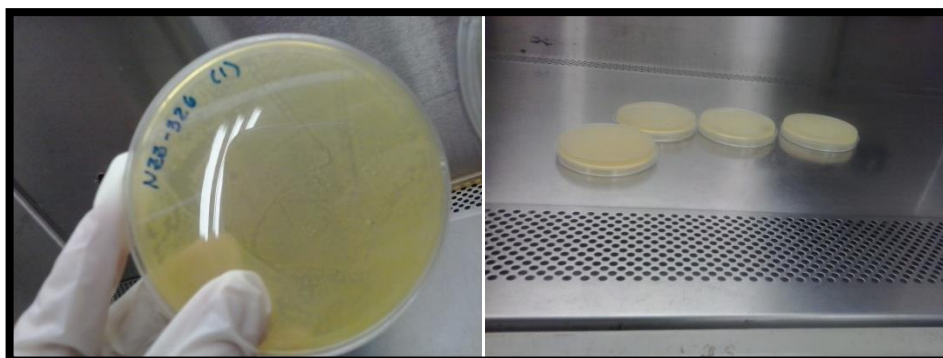


Figura 17. Cultivo de Bacterias

6.3.1.2. Caracterización del crudo

La caracterización del crudo incluyó la determinación de la gravedad API, viscosidad y análisis S.A.R.A, lo que inicialmente implicó la deshidratación del crudo. En ese sentido, la gravedad API se determinó mediante la Norma ASTM-D-1298, método del hidrómetro; para ello una alícuota de la muestra fue transferida a un cilindro para hidrómetros en conjunto con un hidrómetro, se esperó a que ambos alcanzaran el equilibrio y se procedió a leer la escala del hidrómetro y tomar la temperatura de la muestra. De seguido, se redujo la lectura observada a la temperatura de referencia por medio de las tablas de medición de petróleo.

Por otra parte, la viscosidad dinámica se determinó haciendo uso de la norma COVENIN 424-91, mediante un viscosímetro de vibración de onda sinusoidal SV-10, unida a una tina de calor marca HAAKE B3 a una temperatura de 60 °C (Apéndice A5; figura 52). Para ello fue necesario determinar a su vez la densidad del crudo mediante un densímetro 4500M ANTON PARR (Apéndice A5; figura 53), atendiendo la siguiente ecuación $\mu_{\text{Dinámica}} = \eta$ (coeficiente de viscosidad dinámica o viscosidad relativa (60 °C))/ ρ (densidad 60 °C), se obtuvo la viscosidad dinámica del crudo.

El ensayo de separación de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) se realizó en los laboratorios de PDVSA-Intevep de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM-D-3279. El procedimiento se describe a continuación:

Inicialmente, se pesaron aproximadamente 2g de la muestra en una balanza analítica y fueron mezclados con 80 mL de n-heptano, empleando la relación 1:40. Posteriormente, la muestra fue introducida en un equipo de ultrasonido durante 15 minutos y se refrigeró durante 20 horas; este paso fomentó la interacción con el solvente (n-heptano) y evitó la evaporación del

solvente alifático. Luego de este tiempo, la muestra fue colocada en un equipo de centrifugación durante 8 min a 3.500 r.p.m para promover la floculación de los asfaltenos y su posterior separación del líquido (maltenos).

Posteriormente, los asfaltenos fueron separados de los maltenos mediante filtración al vacío utilizando papel de 125 mm de diámetro de poro, previamente secado a 110 °C durante 1 h (Figura 18). La mezcla proveniente de la digestión se introdujo en un embudo Büchner y se lavó con 250 mL de n-heptano. El filtrado fue trasvasado a un balón de 500 mL cerrado herméticamente. Luego el papel de filtro fue colocado en la estufa durante 20 min junto con el balón, para luego cuantificar en una balanza analítica (Figura 19).



Figura 18. Filtración de asfaltenos



Figura 19. Floculación de asfaltenos

Los maltenos fueron separados por cromatografía líquida en columna a micro escala como se muestra en la figura 20, empleando una fase estacionaria compuesta de una combinación de alumina-silice, empacada en una columna (diámetro 0,5cm y longitud 15cm), la separación

fue hecha por elución con solventes que van aumentando su polaridad, en el siguiente orden: n-hexano (10mL), tolueno (10mL) y una mezcla metanol-tolueno 70/30 v/v (5mL), elucidando primeramente los saturados, aromáticos, y posteriormente los de mayor polaridad, las resinas. Las fracciones eluidas fueron dejadas en la campana hasta que el solvente fue evaporado, para su posterior cuantificación en la balanza analítica (figura 21).

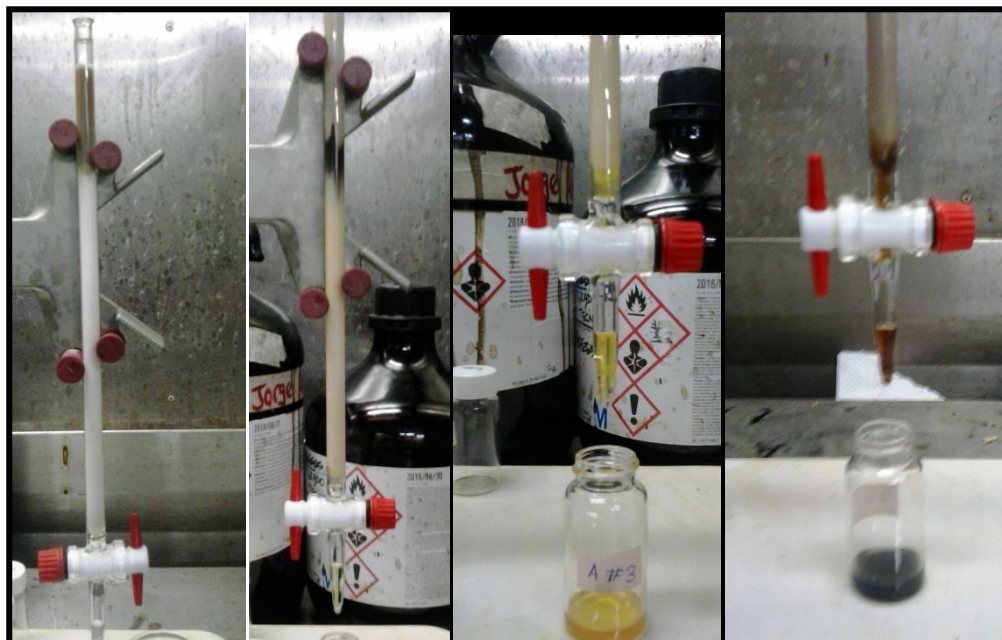


Figura 20. Separación de maltenos por cromatografía en columna



Figura 21. Fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas obtenidas

6.3.1.3. Caracterización de la matriz porosa

La caracterización de la matriz porosa se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de preparación de muestras para difracción de rayos X utilizado en el laboratorio de rayos X de la gerencia de exploración de PDVSA-Intevep. La muestra corresponde a un fragmento de núcleo de arenas no consolidadas de la Formación Oficina. En un principio, la muestra fue disgregada en un mortero de ágata (figura 22), posteriormente fue limpiada mediante

extracción por reflujo con diclorometano en un Sistema Soxleth (figura 23). Luego se tomó de 2 a 3 g para el análisis mineralógico de roca total (DRX- polvo) y 30 g para el análisis mineralógico de arcillas (DRX- muestra orientada) por difracción de rayos X (DRX).



Figura 22. Muestra de matriz porosa disgregada



Figura 23. Limpieza de matriz porosa en un sistema Soxleth

A los fines de realizar el análisis mineralógico y asegurar su homogeneidad, la muestra de roca fue pulverizada y luego pasada a través de un tamiz número 80. Se dispuso uniformemente en un portamuestra, sin ejercer presión, con ayuda de una lija número 320 para evitar la orientación de la muestra.

Posteriormente, se realizó el análisis a través de un difractómetro Philips, Modelo PW-3710, Modelo de goniómetro PW-3020 (2Theta), generador modelo PW1830, Detector de rayos X PW1711/90 y una fuente de Tubo de Cobre (Apéndice A6; figura 54), las condiciones utilizadas son reflejadas en el Apéndice A6; tabla 21. Se analizaron inicialmente muestras puras de los minerales a identificar para reconocer la señal principal o la reflexión más alta en intensidad relativa. La tabla 4 muestra los patrones utilizados.

Tabla 4. Patrones minerales utilizados en la calibración del difractómetro

Mineral	Origen
Cuarzo	Patrón interno de Laboratorio de DRX PDVSA-INTEVEP
Calcita	Patrón interno de Laboratorio de DRX PDVSA-INTEVEP
Plagioclasa	U.S Department of commerce national bureau of standards 99a. Washington, D.C. 20234
Feldespatos	U.S Department of commerce national bureau of standards 70a. Washington, D.C. 25
Dolomita	Patrón interno de Laboratorio de DRX PDVSA-INTEVEP
Siderita	Patrón interno de Laboratorio de DRX PDVSA-INTEVEP
Pirita	Patrón interno de Laboratorio de DRX PDVSA-INTEVEP

Para el análisis de minerales de arcilla, se tomó alrededor de 30 g de muestra disgregada y homogeneizada, y se siguió el procedimiento descrito a continuación para eliminar el carbonato, la materia orgánica y los óxidos de hierro presentes en la muestra.

La extracción de carbonatos se llevó a cabo mediante un ataque ácido con HCl 1 M. La materia orgánica se eliminó agregando entre 5 y 10 mL de peróxido de hidrogeno al 35% a una temperatura de 60-70 °C en baño de María agitando constantemente.

Para eliminar óxidos de hierro se empleó un sistema de buffer neutro de Citratobicarbonato-ditionito, conocido como método CBD. Para ello, a la muestra se le agregaron 40 mL de citrato de sodio (0,3M) y 5 mL de bicarbonato de sodio (1M) luego fue introducida en baño de María a 80° C agregando 3 g de ditionito de sodio dosificados a intervalos de 1g cada 3 min agitando durante un minuto luego de cada dosis. Finalmente, se añadieron 10 mL de acetona y 10 mL de solución saturada en cloruro de sodio. Posterior a cada extracción se centrifugó a 3000 r.p.m por 10 min, decantó y desechó el material sobrenadante.

Luego de las extracciones se realizaron sucesivos lavados con agua desionizada y con ayuda del ultrasonido por 2 min y de la centrifuga a 4000 r.p.m. por 10 min fue descartado el sobrenadante. El líquido sobrenadante es extraído y filtrado por succión en un sistema embudo-kitasato con un filtro milipore de 2 µm, el material retenido fue dispuesto y orientado por sedimentación sobre una lámina de vidrio, colocada posteriormente en una campana equipada con reflectores para el secado, y posteriormente fue realizado el análisis de “arcilla seca”. Para el análisis de arcillas expansivas la muestra fue expuesta a una atmósfera de etilenglicol durante 24 horas en un desecador a una temperatura de 60° C.

Los difractogramas obtenidos en ambos análisis fueron comparados y partiendo de allí se llevó a cabo el análisis semicuantitativo final de la fracción.

6.3.2. Simulaciones experimentales estáticas en reactores

Con la intención de evaluar la estabilidad química y térmica de la cafeína y su interacción con los elementos que componen un yacimiento petrolífero, a condiciones de presión y temperatura de yacimiento fueron realizadas diversas simulaciones experimentales estáticas en reactores, siguiendo lo establecido en la tabla 5.

Para proporcionar las condiciones de presión y temperatura de yacimientos someros tipo FPOHC, se utilizó un sistema multireactor marca PARR figura 24, ubicado en el laboratorio de corrosión de PDVSA-Intevep. Este equipo consta de 6 reactores de acero inoxidable, tanto la tapa como la base, con un máximo de operación de 300 °C, 3000 psi y 50 mL de capacidad. Cada reactor cuenta con una válvula check que permite el paso del gas hacia los reactores de

manera simultánea, un resorte (sello de seguridad) y una termocupla que mide la temperatura dentro del reactor. La presión y temperatura de cada reactor fueron monitoreadas de manera individual, a través de un manómetro y un controlador de temperatura respectivamente (figura 25). Las simulaciones experimentales llevadas a cabo fueron 20 en total.

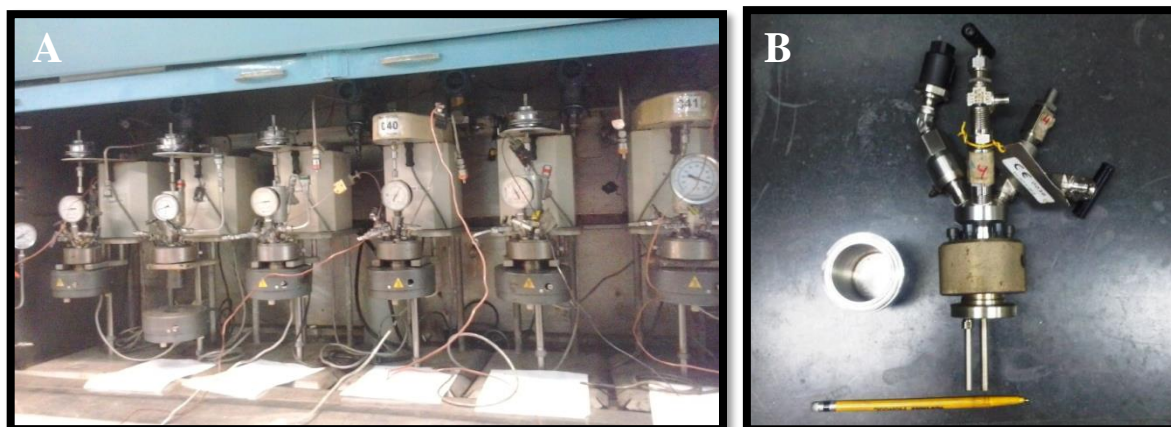


Figura 24. Sistema multireactor marca PARR. **A.** Reactores utilizados en las simulaciones experimentales estáticas. **B.** Vista frontal de un reactor



Figura 25. Sistema multireactor marca PARR en funcionamiento con los controladores de temperatura

Las simulaciones experimentales fueron divididas en intervalos de siete días para establecer el plató en el cual la concentración de la cafeína se mantenía estable, por lo cual se realizó para cada simulación pruebas estáticas de 7 días (x2), 14 días y 21 días a una temperatura de 60 °C y presión de 900 psi, como se observa en la figura 26. El volumen de agua de formación utilizado fue de 10 mL, las cantidades utilizadas de crudo y matriz porosa fueron de 20 g de cada una previamente pesada (figura 27). La cantidad de crudo se estipuló en base al corte de agua de 30%, y la matriz porosa siguiendo el criterio utilizado al realizar ensayos de

saturación de crudo residual 1:1. Sin embargo, en los ensayos 13, 14, 15 y 16 (tabla 5) la masa utilizada de crudo y matriz porosa tuvo que ser modificada disminuyéndola a la mitad debido a la capacidad del reactor.

Para la adición de cafeína a cada una de las experiencias se procedió a preparar una solución madre de 50 mg/L de cafeína pesando aproximadamente 25 mg de cafeína en 500 mL agua de formación (Apéndice B3; tabla 32).

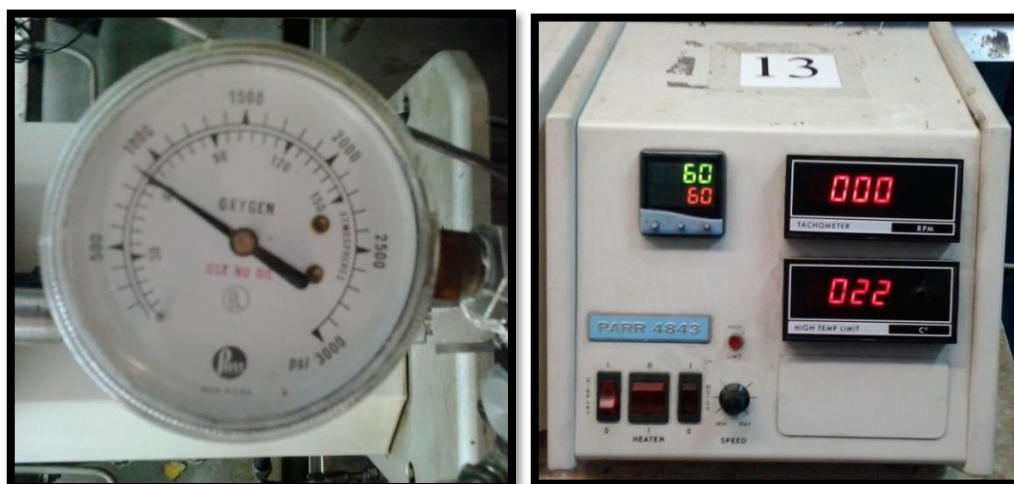


Figura 26. Condiciones de presión y temperatura de las simulaciones experimentales estáticas

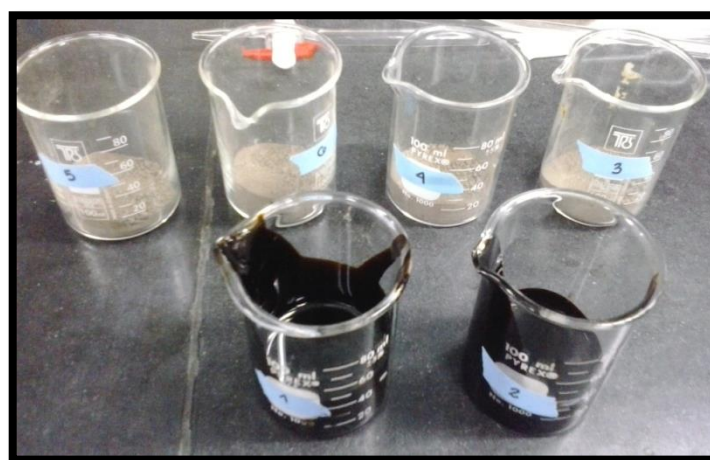


Figura 27. Cantidad de matriz porosa y crudo pesada que participaron en las simulaciones experimentales estáticas

Las condiciones de presión y temperatura a la cual se trabajó corresponden a las condiciones presentes en los yacimientos petrolíferos de la FPOHC. A continuación, se describen cada uno de los ensayos experimentales realizados, siendo en total 20.

Tabla 5. Descripción de las simulaciones experimentales estáticas realizadas

Simulación experimental estática	Tiempo (días)	Contenido	
ENSAYO I	1	7	Agua de formación (10 mL) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	2	7	Agua de formación (10 mL) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	3	14	Agua de formación (10 mL) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	4	21	Agua de formación (10 mL) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	5	7	Agua de formación (10 mL) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	6	7	Agua de formación (10 mL) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
ENSAYO II	7	7	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	8	7	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	9	14	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	10	21	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
ENSAYO III	11	7	Agua de formación (10 mL) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	12	7	Agua de formación (10 mL) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	13	14	Agua de formación (10 mL) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	14	21	Agua de formación (10 mL) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
ENSAYO IV	15	7	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	16	7	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	17	14	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	18	21	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
ENSAYO V	19	7	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)
	20	7	Agua de formación (10 mL) + crudo (20 g) + matriz porosa (20 g) + cafeína (0,025 mg) + Bacterias ($6,9 \times 10^4$ UFC/mL)

Por otra parte, fueron realizados dos ensayos extras (Ensayos 19 y 20) en los cuales se variaron las condiciones iniciales de presión y temperatura, utilizando condiciones extremas de 150 °C y 1800 psi, para corroborar la estabilidad térmica de la cafeína. Estas condiciones son representativas de yacimientos profundos como los de la cuenca del Lago de Maracaibo

en el occidente del país; así como, de la temperatura utilizada en procesos de recuperación mejorada de petróleo (Inyección de vapor al yacimiento).

Luego de las simulaciones experimentales estáticas se extrajo de cada reactor la mayor cantidad posible de agua de formación (figura 28), para proceder a su cuantificación, atendiendo al procedimiento descrito en el apartado 6.3.3. A su vez se tomó una muestra de matriz porosa del ensayo III.13 para cuantificar la concentración de cafeína adsorbida, siguiendo el método EPA 3540C, para extracción de compuestos orgánicos en sólidos mediante un sistema soxhlet.

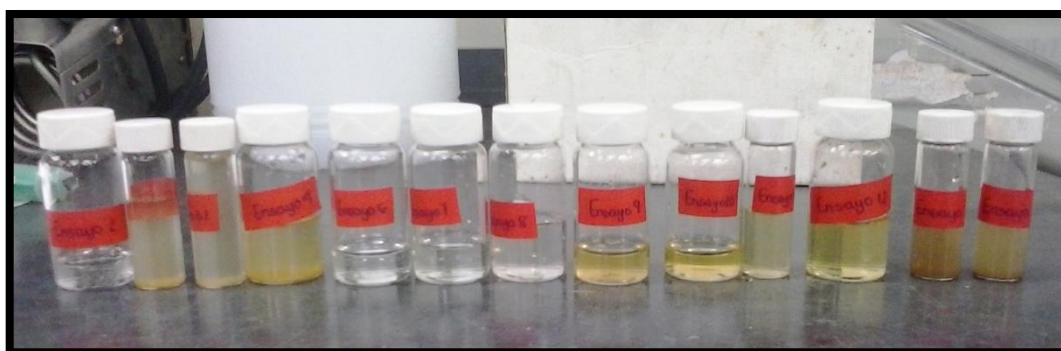


Figura 28. Extractos de agua de formación obtenidos posterior a las simulaciones experimentales estáticas

La cuantificación de la cafeína se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), en la siguiente sección se describe el procedimiento seguido.

6.3.3. Cuantificación de la cafeína

El método analítico utilizado para la cuantificación de la cafeína; CG-EM requiere que el analito este diluido en una fase orgánica de bajo peso molecular, es por ello, que se hace necesario la extracción de la cafeína en la matriz acuosa mediante una extracción líquido-líquido con diclorometano (figura 29), la fracción obtenida fue filtrada con una mínima cantidad de sulfato de calcio anhidro para eliminar el agua que haya pasado a la matriz orgánica, perjudicial para el equipo de CG-EM (figura 30). Finalmente, fue necesario concentrar esta fracción orgánica a un volumen de 1 mL, para ello se utilizó un sistema de concentración de aire como el mostrado en la figura 31.



Figura 29. Extracción con diclorometano de la cafeína de la matriz acuosa a una matriz orgánica



Figura 30. Filtración por CaSO_4 del extracto orgánico

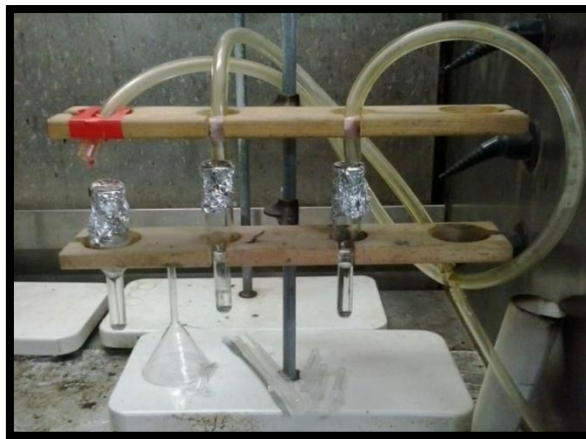


Figura 31. Sistema de concentración del extracto orgánico con cafeína

La cuantificación de la cafeína se realizó utilizando un cromatógrafo de gases 7890A marca Agilent Technologies, acoplado a un espectrómetro de masas 5975C marca Agilent Technologies (Apéndice A4; figura 51), utilizando como gas de arrastre H_2 .

El método empleado descrito en la figura 32, consistió en la calibración y ajuste del equipo y determinación de las condiciones cromatográficas que incluyen la rampa de temperatura, modo de análisis y modo de inyección; así como, un análisis preliminar que consistió en la

determinación del factor de recuperación del método para la cafeína; la validación del método mediante la determinación del intervalo de linealidad, precisión, exactitud, límite de cuantificación (LC), límite de detección (LD) y elaboración de curvas de calibración; y el análisis de la muestra real, estos datos se encuentran descritos en el apéndice A4; tabla 19 y 20.

Importante señalar que el análisis preliminar consistió en la determinación del factor de recuperación del método. Para ello fue necesario cuantificar un blanco, una solución de concentración conocida de cafeína (50 mg/L). Este análisis involucró el cálculo del coeficiente de partición de la cafeína agua/ diclorometano realizado por triplicado, para finalmente cuantificar la cafeína.

El método de cuantificación utilizado es el de patrón externo, para la cual se introdujeron en el equipo varios patrones que contienen concentraciones exactamente conocidas del analito, el intervalo de concentraciones preparadas se encontraban en el intervalo en el que se encontraba el analito en la muestra real.

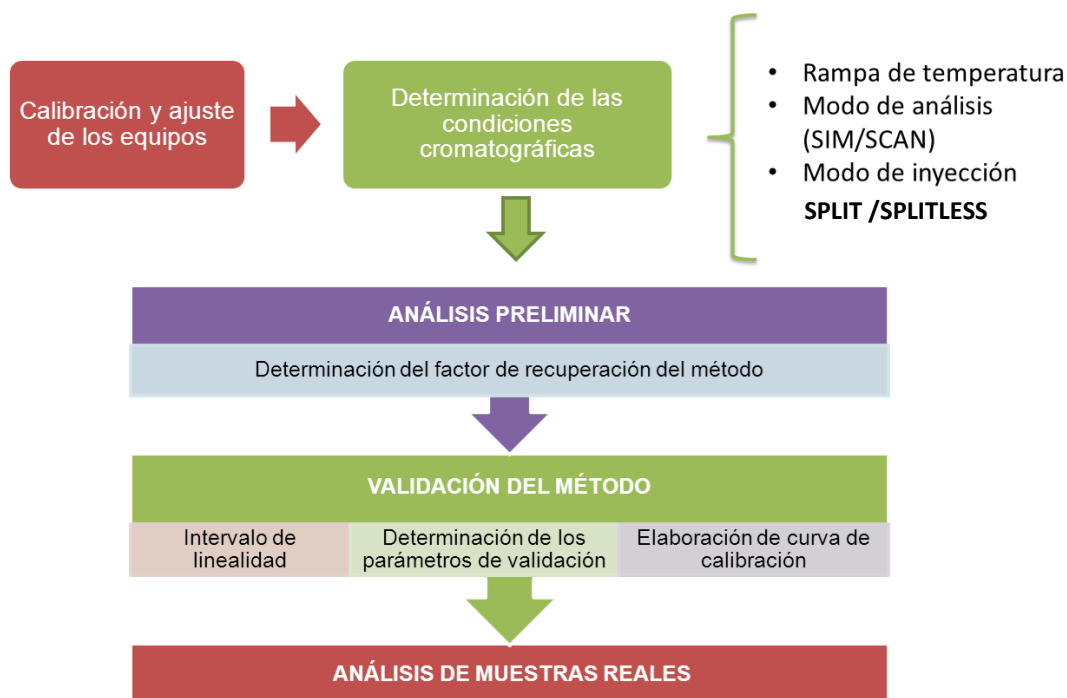


Figura 32. Diagrama de flujo para la cuantificación de la cafeína

Los resultados obtenidos fueron utilizados para dar respuesta al esquema mostrado en la figura 33, y de esta manera dar respuesta a la interrogante planteada para la investigación.

SIMULACIONES EXPERIMENTALES ESTÁTICAS EN REACTORES

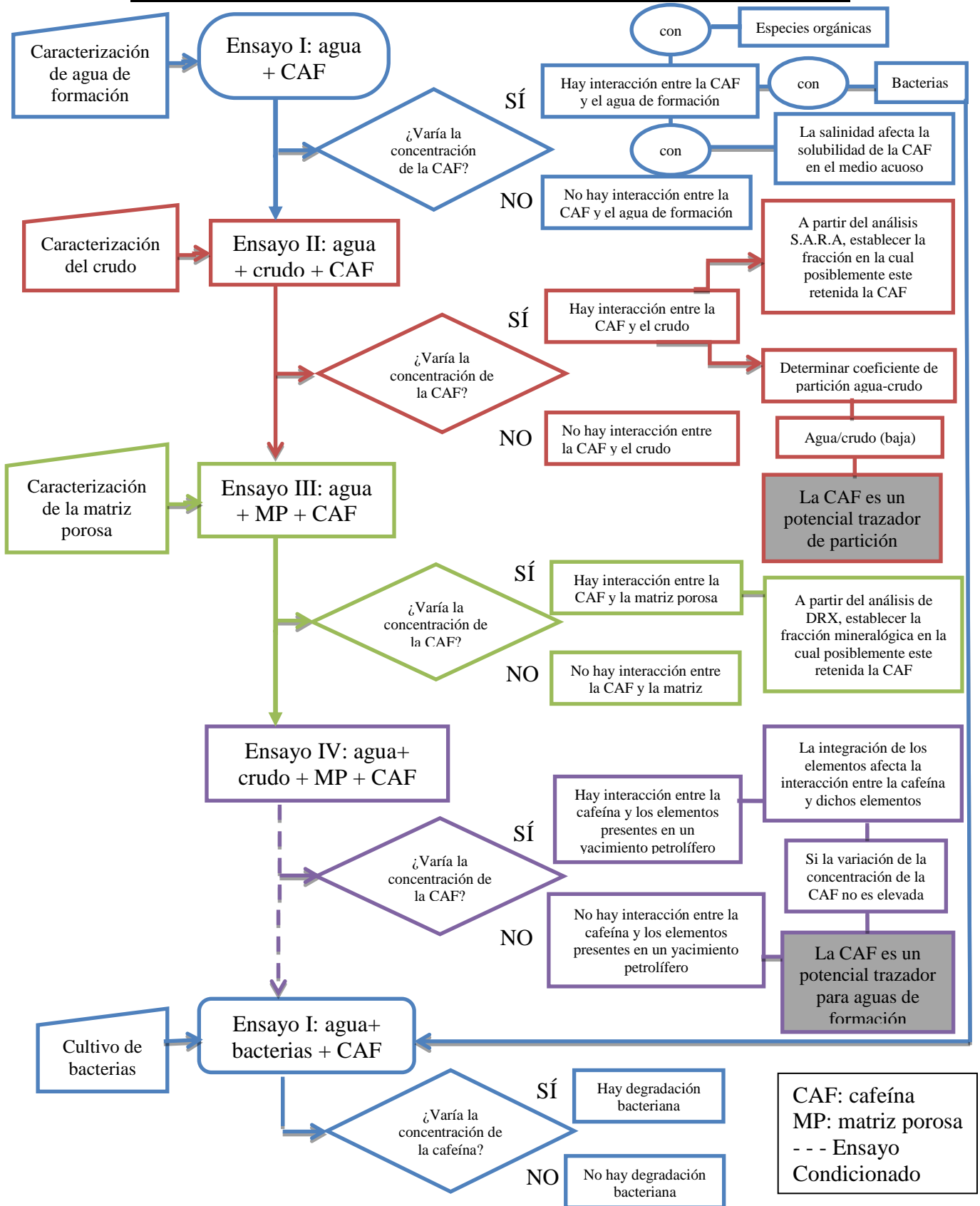


Figura 33. Esquema de análisis de las simulaciones experimentales estáticas

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se describen e interpretan los resultados obtenidos en la parte experimental de este trabajo de investigación, la cual fue dividida en tres etapas; a saber: 1. caracterización de los elementos que componen un yacimiento petrolífero, vale señalar, agua de formación, crudo y matriz porosa; 2. simulaciones experimentales estáticas y 3. factibilidad de la cafeína como trazador en aguas de formación.

7.1. Caracterización de las muestras

Esta primera etapa implica darle características mediante análisis químicos a los elementos que participaron en las simulaciones experimentales estáticas, para de esta manera prever las posibles interacciones que se presenten entre la cafeína y dichos elementos.

7.1.1. Caracterización del agua de formación

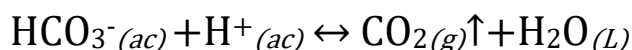
A los fines de darle un mejor soporte a los resultados obtenidos y que permita que los mismos sean discutidos sobre una base cierta se realizó la validación de dichos resultados mediante el cálculo del balance iónico de las especies presentes en el agua y la relación Conductividad medida/Conductividad teórica.

La tabla 6 refleja el cálculo del balance iónico para la muestra P304, el cual debe ser menor a 10% y consiste en que la sumatoria de aniones y cationes deben ser aproximadamente iguales (Bozau *et al.*, 2014; Boschetti *et al.*, 2016).

Tabla 6. Balance iónico de la muestra de agua de formación P304

Σ Cationes (meq/L)	Σ Aniones (meq/L)	Balance iónico(%)
331,77	322,45	+1,42

Nótese en la tabla 6 que el desbalance iónico de la muestra refleja un valor positivo muy aceptable, menor al 10%, este valor podría estar relacionado a la pérdida del anión HCO_3^- , debido a las nuevas condiciones ambientales a las cuales es expuesta el agua de formación que podría permitir la pérdida del CO_2 disuelto en el agua, produciendo que el equilibrio del bicarbonato (Reacción 3) se desplace hacia la derecha.



Reacción 3. Equilibrio químico de bicarbonato con el dióxido de carbono

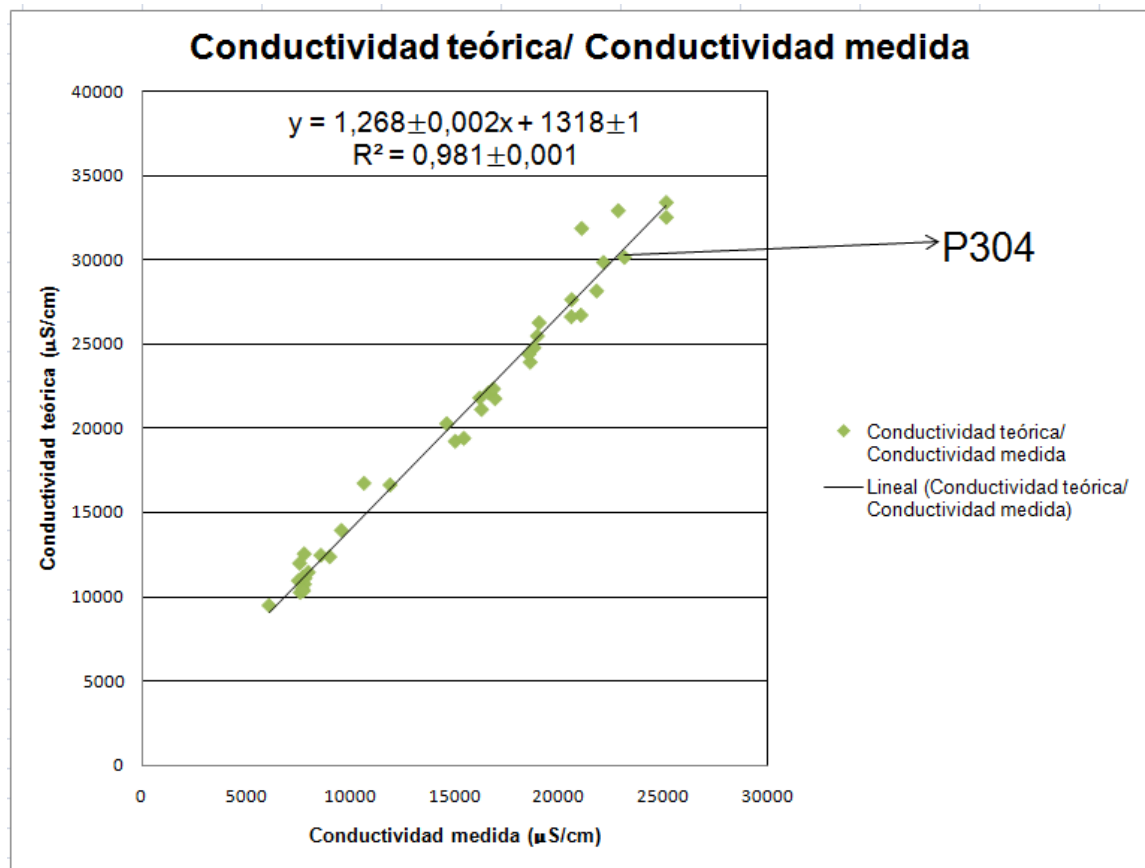


Figura 34. Gráfico de correlación entre conductividad teórica y conductividad medida

En la gráfica de conductividad teórica frente a conductividad medida construidas para algunas muestras captadas en el campo Zuata Norte, se proyectaron los valores de conductividad ideal y de campo para la muestra P304 de interés de este estudio. Obsérvese para esta gráfica (figura 34) la existencia de un $R^2 = 0,98$, lo cual sugiere una baja dispersión entre ambas conductividades. Esta tendencia y el valor obtenido en el balance iónico demuestran que la metodología experimental empleada tanto para las muestras captadas por la gerencia EYIE como la estudiada en este trabajo, fue realizada de manera eficiente y con la mínima cantidad de errores.

De acuerdo a lo antes discutido los resultados obtenidos a partir de los distintos análisis químicos son confiables y pueden ser utilizados en las interpretaciones hidrogeoquímicas a realizar en los próximos párrafos.

Luego de separar la fase orgánica de la muestra P304, fueron medidos los parámetros conductividad y pH reflejados en la tabla 7. En esta tabla a su vez se presentan los valores de alcalinidad y de sales disueltas totales (SDT), esta última determinada mediante la sumatoria de las especies iónicas presentes en la muestra.

Tabla 7. Reporte de los parámetros conductividad y pH medidos, alcalinidad y clasificación del agua según las SDT

Muestra	Arena	Conductividad ±1 (µS/cm)	pH ± 0,01	Alcalinidad CaCO ₃ ²⁻ (mg/L)	SDT (mg/L)	Clasificación según SDT
P304	F-G	23.100	7,74	6.805	20.820	Salina

El valor de SDT indica que la muestra P304 según la clasificación de Freeze y Cherry (1979) es salina ya que su concentración de SDT está entre 10.000 mg/ L y 100.000 mg/L. El hecho de que el agua presente dicha salinidad garantizó que no se formaran emulsiones durante las simulaciones experimentales, lo que podría entorpecer la cuantificación de cafeína debido a que entre los métodos usados para la ruptura de emulsiones, comúnmente se utiliza un método mecánico que implica extracciones líquido-líquido con diclorometano, de la misma manera que la extracción de la cafeína de la fase acuosa a la fase orgánica, requerida para la cuantificación por CG-EM.

Todos los parámetros anteriormente descritos están íntimamente relacionados con la concentración de las especies iónicas presentes en el agua de formación. Para la muestra P304 las especies iónicas mayoritarias se muestran en la tabla 8, obteniendo que los iones predominantes son el Na⁺ y el Cl⁻.

Tabla 8. Reporte de las especies químicas inorgánicas medidas en el agua de formación de la muestra P304

Pozo	Na ⁺ (mg/L)*	K ⁺ (mg/L)*	Ca ²⁺ (mg/L)*	Mg ²⁺ (mg/L)*	Cl ⁻ (mg/L)**	Br ⁻ (mg/L)**	SO ₄ ²⁻ (mg/L)**	HCO ₃ ⁻ (mg/L)**	CO ₃ ²⁻ (mg/L)**
P304	7.520	77	15	25	9.007	26	<2	4.151	0

Errores: ±5%* ±10%**

La concentración de especies iónicas en la muestra de agua es la que define la fuerza iónica del medio. A medida que la fuerza iónica sea mayor va haber una mayor solubilidad de las especies en el medio; ya que los iones en solución tienden a formar una atmósfera iónica alrededor de un catión u anión inhibiendo la atracción entre ellos. Por lo tanto, probablemente la salinidad del agua de formación favorezca la solubilidad de la cafeína en el medio acuoso (Chang, 2013).

Este es un punto a tomar en cuenta al trabajar con aguas de formación de diferentes salinidades, tomando como punto de partida la fuerza iónica calculada para la muestra P304 0,33 y la salinidad 20.820 mg/L.

En cuanto a los compuestos orgánicos disueltos en el agua, para esta muestra en particular, se identificaron diversos compuestos tales como alcoholes, ácidos, fenoles, y parafinas, cuyos resultados se encuentran reportados en la tabla 9. Asimismo, en la tabla 10 se plasma el criterio utilizado para establecer la coincidencia espectral en el cromatograma de la figura 35 y de esta manera identificar dichos compuestos. En el apéndice C se pueden apreciar los espectros de los compuestos orgánicos presentes en el agua de formación.

Tabla 9. Compuestos orgánicos identificados en el agua de formación de la muestra P304

Orden de elución	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto	Coincidencia espectral	Área (%total) ¹
1	0,72	Diclorometano ²	82,5	-
2	5,52	2-Nonen-1-ol	86,0	4,30
3	6,85	Acido 10-Undecinoico	82,3	3,08
4	6,98	2,4-dimetil- Fenol	84,5	4,20
5	7,52	3-etil- Fenol	87,9	3,10
6	7,98	2,3-dimetil- Fenol	84,9	7,87
7	9,49	2-metil-Dodecano	90,8	35,48
8	11,60	No identificado (Probable parafina)	-	31,06
9	17,66	Ácido Palmítico	83,8	5,04
10	19,42	Ácido Esteárico	86,2	5,87

Tabla 10. Criterio de coincidencia espectral utilizado para identificar los compuestos orgánicos del agua de formación de la muestra P304

Coincidencia espectral	Criterio
>90	Alta probabilidad de coincidencia en la Identificación
80-90	Probabilidad media de coincidencia en la Identificación
<80	Identificación no exitosa con la Biblioteca Nist. Elucidación de estructura partiendo de los iones típicos
-	Compuesto no elucidable con las herramientas disponibles.

Los compuestos orgánicos presentan una coincidencia espectral en el intervalo de 80-90, lo que indica que hay una moderada probabilidad de coincidencia, excepto el alcano ramificado presente que con una coincidencia espectral >90 indica que tiene una alta probabilidad de identificación.

En cuanto al área en % total que ocupa en la muestra cada uno de los compuestos, se puede observar que el alcano ramificado y la posible parafina ocupan casi la totalidad de la muestra. El hecho de que esta agua presente pocos compuestos orgánicos y que en su mayoría sean apolares es propicio para esta investigación ya que no habría interacción con la cafeína.

Las especies químicas mencionadas anteriormente pueden no ser las únicas que componen el agua de formación, sino también microorganismos tales como bacterias, hongos, levaduras y virus. La presencia de dichos microorganismos podría conllevar a la biodegradación de la cafeína (figura 3); es por ello, que para esta investigación se realizó un conteo de la carga bacteriana presente en el agua, cuyo resultado arrojó un valor de $6,9 \times 10^4$ UFC/mL, conformada por una sola familia de bacterias, definido de esta manera por su características físicas. Sin embargo, para establecer de forma certera si la cafeína o cualquier otro trazador podría verse afectado por la degradación bacteriana, es necesario realizar una identificación del tipo de bacteria presente, esto se puede lograr mediante el análisis de reacción en cadena de la polimerasa, por sus siglas en inglés PCR, técnica que permite la identificación de microorganismos por la amplificación de pequeños fragmentos de ADN característicos de cada organismo. Para la identificación de bacterias se identifica el ARN ribosomal (Augustinovic *et al.*, 2012; Pannekens *et al.*, 2018).

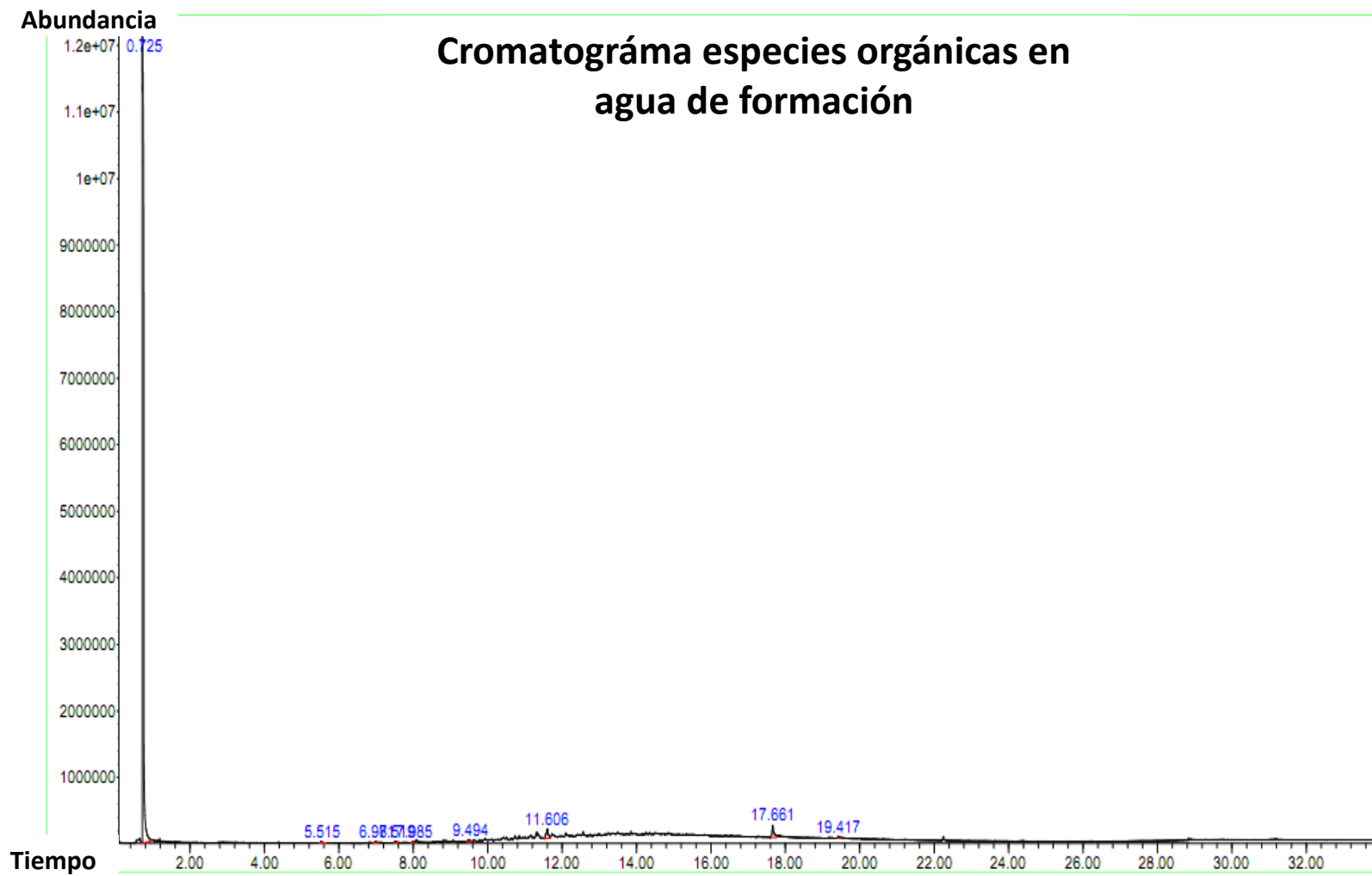


Figura 35. Cromatograma de las especies orgánicas en el agua de formación

Una vez caracterizada el agua de formación, se llevó a cabo la caracterización del crudo proveniente de la muestra P304.

7.1.2. Caracterización del crudo

Inicialmente fueron determinados los parámetros gravedad API a 15 °C y viscosidad del crudo a 60 °C, esta última calculada mediante la división del factor de viscosidad dinámica entre la densidad del crudo, obteniendo de esta manera la viscosidad dinámica, cuyos valores son reportados en la tabla 11.

Tabla 11. Reporte de densidad, gravedad API y viscosidad del crudo de la muestra P304

Muestra	Densidad (g/mL) ± 0,0011 (60°C)	Gravedad API (°API) ±0,4 (15°C)	Viscosidad relativa(cP) (60°C)	Viscosidad dinámica(cP) (60°C)
P304	0,93	15,68	37,04	39,76

De acuerdo a la gravedad API (tabla 11) el crudo se clasifica como pesado. El valor de viscosidad 37,04Cp (60°C) indica que es un crudo poco viscoso, posiblemente debido a su alta composición de hidrocarburos livianos.

Por otra parte se realizó una separación de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos, obteniendo por gravimetría el porcentaje total de dichas fracciones en la muestra, cuyos resultados se presentan en la tabla 12; asimismo la cuantificación de cada una de las fracciones SARA son reportadas en detalle en el apéndice B1.

Tabla 12. Porcentajes en peso de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en la muestra de crudo P304

Determinaciones	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	Total
1	39,540	25,475	25,475	9,510	100
2	44,515	25,437	19,979	10,069	100
3	45,006	25,081	19,055	10,858	100
Media	43,020	25,331	21,503	10,146	
Desviación	±3,024	±0,217	±3,471	±0,677	

La cuantificación del porcentaje de hidrocarburos aromáticos y asfaltenos como se puede observar en la tabla 12, demuestran una baja dispersión de los resultados; por su parte el porcentaje de hidrocarburos saturados y resinas presentan una mayor dispersión de los resultados. En el caso de los hidrocarburos saturados la pérdida de muestra en la

primera determinación, pudo haber determinado esta alta dispersión; mientras que para las resinas, su valor de dispersión parece estar asociado a la contaminación de la muestra durante su separación.

La composición SARA indica un predominio de las fracciones livianas (Hidrocarburos saturados ~43% y aromáticos~25%), respecto a las pesadas (resinas+ asfaltenos~ 31%) lo que corresponde a crudos del tipo parafínico-aromático (figura 36). Este resultado es de beneficio para la investigación ya que por polaridad es posible establecer que la cafeína no tendrá interacción significativa con este crudo. La cafeína, aunque sus enlaces en su mayoría son covalentes, presenta átomos electronegativos como el nitrógeno y el oxígeno que atraerán electrones con más fuerza, produciendo un momento dipolar en la molécula, por lo tanto posiblemente tenga una mayor interacción con crudos que presenten alto contenido de compuestos polares (Yurcanis, 2008).

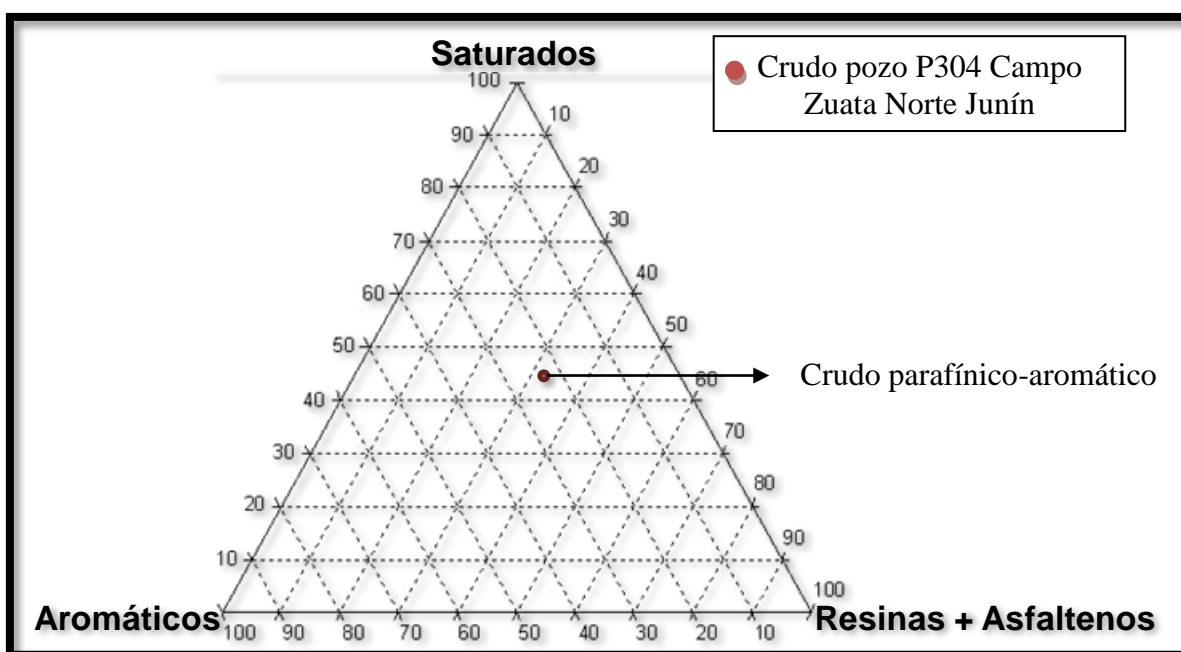


Figura 36. Clasificación del crudo de la muestra P304 según su composición SARA

Los resultados obtenidos para la caracterización del crudo, coinciden con los resultados reportados para el crudo del campo Zuata Norte en los trabajos de Martínez (2010), y PDVSA-CVP (2013).

Luego de la caracterización del agua de formación y el crudo, se procedió a la caracterización de la matriz porosa perteneciente a la Formación Oficina; la muestra fue

tomada del pozo estratigráfico P222 ubicado en el campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC.

7.1.3. Caracterización mineralógica de la matriz porosa

La caracterización mineralógica de la matriz porosa, consistió en la descripción de la roca empleada en las simulaciones experimentales estáticas, para ello se procedió a identificar las facies minerales presentes mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) cuyos resultados son mostrados en la tabla 13 y en la figura 37.

Tabla 13. Composición mineralógica de la matriz porosa

Pozo	N° muestra	Formación	Roca total (% peso)					Proporciones relativas de minerales de arcilla en fracción <2 micras (%)		
			Cuarzo	Feldesp. Pl	Calcita	Pirita	Min. Arcilla	Caolinita	Illita	Esmectita
P222	16	Oficina	49	6	1	7	37	62	33	5

El estudio de DRX arrojó que la matriz porosa de la roca estudiada está compuesta en su mayoría por cuarzo, y minerales de arcilla.

La mayoritaria presencia de cuarzo, permite inferir que estas arenas tienen una fuente siliciclastica, en cuanto a origen, transporte y meteorización. Esta mineralogía corresponde a un ambiente fluvio-deltaico, que conformó grandes sistemas de arenas alternados con lodos debido a las cambiantes corrientes de los mismos. Además, este ambiente presenta facies de llanura deltaica a zonas de inundación, formados en climas húmedos y cálidos. Cuando los ambientes son de este tipo, las aguas intersticiales son ácidas, conllevando a que pueda ocurrir la precipitación de caolinita lo que concuerda con los resultados obtenidos y cuya presencia en la Formación Oficina ha sido reportada en el Léxico estratigráfico de Venezuela (1997) (González de Juana *et al.*,1980).

La composición mineralógica obtenida para la muestra de matriz porosa no es la típica en las arenas del campo Zuata Norte; siendo la predominante; 92% de cuarzo, 5% de feldespatos, 2% de arcillas y 1% de minerales pesados. Sin embargo, para este estudio se escogió una de las arenas más sucias en cuanto a composición de arcillas, para

simular el caso más extremo, y de esta manera poder cuantificar la máxima interacción que puede existir entre la matriz porosa y la cafeína (Kopper *et al.*, 2001).

La figura 37 muestra las proporciones relativas de cada una de las facies minerales presentes en las muestras, así como de los minerales presentes en la fracción de arcillas, observándose que la caolinita es la arcilla predominante seguida de la illita y finalmente la esmectita. En cuanto a la reactividad de estos minerales el orden se invierte esmectita > illita \approx caolinita (Hurlburt & Klein, 1991).

La gran capacidad de adsorción de las esmectitas se debe a su gran capacidad de intercambio catiónico que va desde 800-1.200 mmoles (+) Kg⁻¹. Esa capacidad no depende del pH, si no de su baja carga de capa de 0,25 a 0,6 por unidad de fórmula, lo que permite que este mineral se expanda libremente y exponga superficie tanto interna como externa. Esta expansión produce un área superficial total desde 600 hasta 800 x10³ m²Kg⁻¹, de la cual 80% del total se debe a la superficie interna. En el caso de las caolinitas su restringida superficie total (10 a 1.000 m²Kg⁻¹). Limita la capacidad de adsorción de cationes (Newman, 1987; Hurlburt & Klein, 1991).

La mayor parte de la capacidad de intercambio catiónico de la caolinita, se ha atribuido a la disociación de grupos de OH⁻ sobre las aristas de la arcilla (cargas dependientes del pH). La capacidad de intercambio catiónico de la caolinita depende en gran medida del pH, lo que sugiere que la sustitución isomórfica no es la fuente predominante de la carga. En la caolinita, debido a la fuerte unión existente entre sus capas, la penetración de los compuestos orgánicos en los espacios interlaminares es muy difícil, aunque la intercalación, en algunos instantes, puede producirse en el caso de ciertas sustancias polares (caso de la cafeína). Por lo tanto, las adsorciones de compuestos orgánicos se limitan, generalmente, a las superficies externas y a los bordes de la caolinita donde las cargas de valencia producidas por la ruptura de enlaces se estiman en una cantidad aproximada del 10-20% del área cristalina. La illita por su parte presenta propiedades físicas muy similares a la caolinita y por tanto su capacidad de adsorción es la misma (Newman, 1987; Hurlburt & Klein, 1991).

La sorción, es uno de los procesos que interferiría en la interacción de la cafeína con la matriz porosa presente en el yacimiento; sin embargo, si se analiza la composición mineralógica en general de las rocas yacimientos de las cuencas petrolíferas de

ANÁLISIS MINERALÓGICO POR DRX

POZO: NZZ-222

AREA: JUNIN

N° MUESTRA	FORMACIÓN	PROFUNDIDAD (PIES)	ROCA TOTAL (% PESO)										PROPORCIONES RELATIVAS DE MINERALES DE ARCILLA EN FRACCIÓN < 2 MICRAS																													
			CUARZO	FELDESP. K	FELDESP. PL	CALCITA	DOLOMITA	HEMATITA	SIDERITA	PIRITA	MIN. ARCILLA	%										CAOLINITA	CLORITA	CAOL+ CLO	ILITA	ILITA-ESMEC.	CORRENSITA	GLAUCONITA	ESMECTITA	%												
16	OFICINA Inf.	1440'	49		6	1					7	37											62				33					5										

MINERALOGIA TOTAL

CUARZO	SIDERITA
MICROCLINO	PIRITA
PLAGIOCLASA	HEMATITA
CALCITA	TRAZA
DOLOMITA	MIN. ARCILLA

MINERALOGIA DE ARCILLAS

CAOLINITA	ILITA
CLORITA	ILITA-ESMECTITA
CAOLINITA + CLORITA	ESMECTITA
GLAUCONITA	CORRENSITA
TRAZA	

Figura 37. Resultados del análisis mineralógico por DRX para muestra P222

Venezuela; Cuenca Occidental que incluye la cuenca de Maracaibo, Barinas-Apure y Falcón están compuestas en su mayoría por cuarzo y carbonatos y en mínimas proporciones minerales de arcillas, comúnmente muscovita y caolinita. Por su parte en la Cuenca Oriental de Venezuela, las rocas yacimientos se componen principalmente de cuarzo > 90%, y otros minerales como caolinita y calcita < 10%. Con esta composición mineralógica el proceso de adsorción no debería ser tan significativo. (Kopper *et al.*, 2001; Barito e Iván, 2009; Martínez, 2015; Alvarado, 2017)

Una vez realizada la caracterización de los elementos que participaron en las simulaciones experimentales estáticas, se procedió a llevarlas a cabo. Los resultados son seguidamente presentados y discutidos en la siguiente sección.

7.2. Simulaciones experimentales estáticas

Las simulaciones experimentales estáticas fueron utilizadas con el propósito de evaluar la estabilidad térmica del trazador, la partición con el crudo y la adsorción a la matriz porosa frente a condiciones de yacimiento. La solución de cafeína de 50 mg/L preparada fue colocada en reactores con crudo o con la matriz porosa, manteniendo una temperatura de 60 ° C y una presión de 900 psi durante 7-21 días.

Para cuantificar la cafeína fue necesario realizar una extracción líquido-líquido con diclorometano; por ello fue necesario inicialmente calcular el coeficiente de partición de la cafeína diclorometano/agua. El coeficiente de partición reportado en la literatura es de 5, sin embargo, para esta investigación se obtuvo un coeficiente de partición de 2, es decir una extracción de aproximadamente el 60% de cafeína de la matriz acuosa.

En la tabla 14 se pueden observar los resultados obtenidos a partir de la cuantificación del blanco de la cafeína, permitiendo calcular el coeficiente de partición. Conociendo que la concentración de la solución madre de la cafeína es de 50,15 mg/L (Apéndice B3; tabla 32) y que la extracción indica que hay ≈ 30 mg/L como se observa en la tabla 14, se obtiene que en la matriz acuosa quedan ≈ 20 mg/L, lo cual representa $\approx 40\%$ de la concentración de cafeína, indicando que hubo una extracción > 50%.

Tabla 14. Cuantificación del blanco de la cafeína antes de las simulaciones experimentales estáticas

Blanco (Determinaciones)	Concentración de cafeína (mg/L) *
M1	38,83
M2	27,36
M3	26,84
Media	31
Desviación	±6

Error: ±19%*

Para la cuantificación de la cafeína fue utilizado el método de patrón externo, la curva de calibración construida se ilustra en la figura 38, se observa que para su construcción se utilizaron 6 puntos lo que implica una confianza del 95% (Skoog *et al.*, 2006). Nótese que la curva presenta un $R^2 = 0,98$, lo cual implica una baja dispersión de los datos, indicando que resultados obtenidos para la cuantificación de la cafeína son confiables.

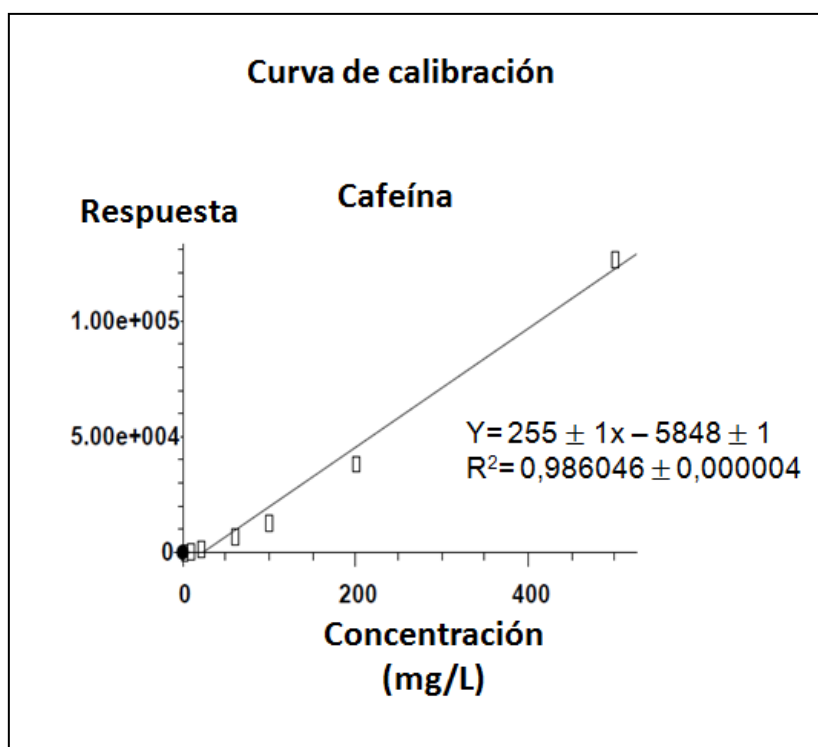


Figura 38. Curva de calibración de la cafeína

En la tabla 15 se presentan los resultados obtenidos para la cuantificación de cafeína, para los cinco ensayos y sus respectivas simulaciones; así, como también los asociados a la cuantificación de la cafeína adsorbida en la matriz porosa del ensayo III, simulación 13.

Tabla 15. Cuantificación de la cafeína posterior a las simulaciones experimentales estáticas

Ensayo	Tipo de Ensayo	Simulación	Tiempo (días)	Media \pm 6 (mg/L)
Ensayo I	Agua de formación + cafeína + bacterias	1	7	31
		2	7	
		3	14	30
		4	21	30
		5	7	30
		6	7	
Ensayo II	Agua de formación + crudo + cafeína + bacterias	7	7	29
		8	7	
		9	14	29
		10	21	29
Ensayo III	Agua de formación + matriz porosa + cafeína + bacterias	11	7	13
		12	7	
		13	14	13
		14	21	13
Ensayo IV	Agua de formación + crudo + matriz porosa + cafeína + bacterias	15	7	16
		16	7	
		17	14	13
		18	21	12
Ensayo V	Agua de formación + crudo + matriz porosa + cafeína + bacterias	19	7	12
		20	7	
Ensayo III	Agua de formación + matriz porosa + cafeína + bacterias	21	14	20

7.2.1. Evaluación de la estabilidad del trazador a las condiciones del yacimiento

La estabilidad del trazador se evaluó mediante 4 simulaciones experimentales estáticas a saber: dos de siete días, una de catorce días y una de 21 días, a una temperatura de 60 °C y una presión de 900 psi. El tiempo de los ensayos fue determinado en intervalos de siete días para establecer el plató en el cual la concentración de la cafeína se mantiene estable. Después de este tiempo, las muestras se retiraron de los reactores, seguido de la extracción líquido-líquido con diclorometano para extraer la cafeína de la matriz acuosa, posteriormente se cuantificó mediante CG-EM. Los resultados se presentan en la tabla 15 y figura 39, sabiendo que la concentración máxima de cafeína es \approx 30 mg/L, se observa que en todas las simulaciones la cafeína está presente al 100%, además de permanecer invariable en el tiempo. Esto indica que la exposición a la temperatura y presión del yacimiento no degrada ni interfiere con la química del trazador.

Por otra parte, fue realizado un ensayo en el cual se tomó en cuenta la carga bacteriana presente en el agua de formación, para determinar la estabilidad biológica de la cafeína. Para ello, se determinó la carga bacteriana antes de las simulaciones experimentales estáticas obteniendo una concentración de $6,9 \times 10^4$ UFC/mL (Figura 40), luego se llevaron a cabo dos simulaciones de 7 días cada una a las condiciones de trabajo. Al término de las simulaciones se determinó la carga bacteriana, arrojando la ausencia de las mismas en el agua (figura 40), posiblemente debido al cambio brusco de las condiciones de presión y temperatura. Es por ello que la concentración de cafeína en estos ensayos, permanece invariable en el tiempo y se encuentra presente al 100%, como se puede apreciar en la tabla 15.

Para poder determinar la estabilidad biológica de la cafeína, será necesario adaptar a las bacterias a las nuevas condiciones mediante rampas de temperatura y presión, así como, su identificación ya que esto podría esclarecer el tipo de actividad bacteriana, y de esta manera determinar una posible bioegradación (Augustinovic *et al.*, 2012).

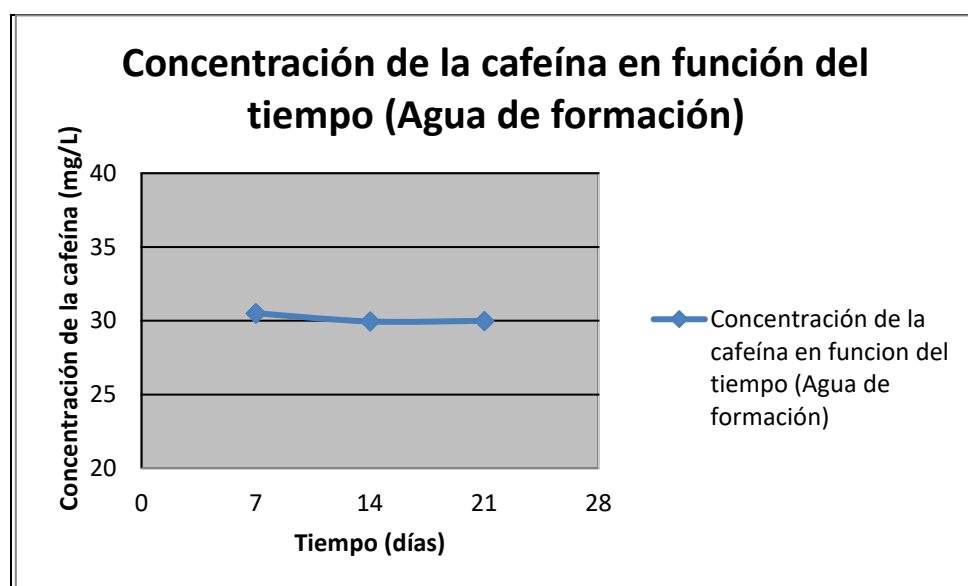


Figura 39. Concentración de la cafeína en función del tiempo (Agua de formación)

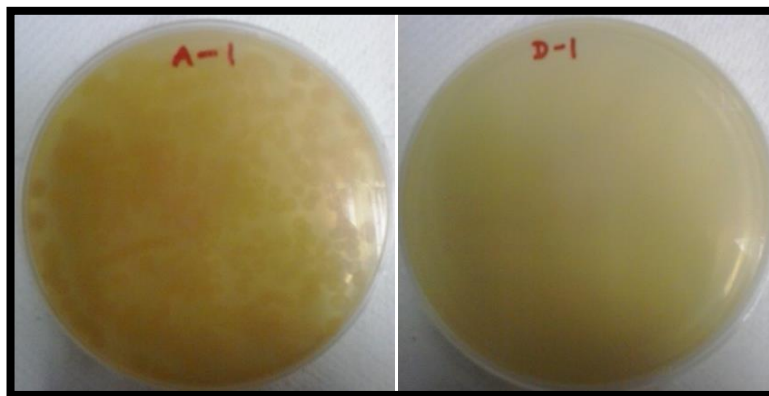


Figura 40. Cultivo de bacterias antes y después de las simulaciones experimentales estáticas. **A-I.** Cultivo de bacterias antes de las simulaciones experimentales, **D-I.** Cultivo de bacterias antes de las simulaciones experimentales

7.2.2. Evaluación de la partición del trazador con el crudo

La partición del trazador con el crudo se evaluó mediante 4 simulaciones experimentales estáticas de siete días (x2), catorce días y 21 días. El tiempo de los ensayos fue determinado en intervalos de siete días para establecer el plató en el cual la concentración de la cafeína se mantiene estable. Después de este tiempo, las muestras se retiraron de los reactores, seguidamente se realizó una extracción líquido-líquido con diclorometano para extraer la cafeína de la matriz acuosa, la cual se cuantificó mediante CG-EM; en este sentido los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 15, mientras que en la figura 41 se proyectan la concentración de la cafeína en mg/L en función del tiempo. En dicha figura se observa que la concentración de la cafeína en el agua de formación es estable en el tiempo.

Los resultados obtenidos concuerdan con la composición del crudo, la presencia de hidrocarburos livianos, compuestos apolares y de baja polaridad, produce una baja interacción con la cafeína. Ya que dichos compuestos se componen principalmente de enlaces apolares carbono-carbono y enlaces carbono-hidrógeno, pocos reactivos por electronegatividades similares (Yurcanis, 2008).

Por otra parte, la salinidad del agua de formación cuyo valor es de 20.820 mg/L, evitó la formación de emulsiones, esta aseveración es claramente observada en el trabajo de Spilker *et al.*, (2016), estos autores realizaron una serie de ensayos que involucraba la unión del crudo y el agua; esta última a diferentes salinidades, obteniendo que el agua de menor salinidad se encontraba emulsionada con el crudo, mientras que la de mayor salinidad estaba en forma libre.

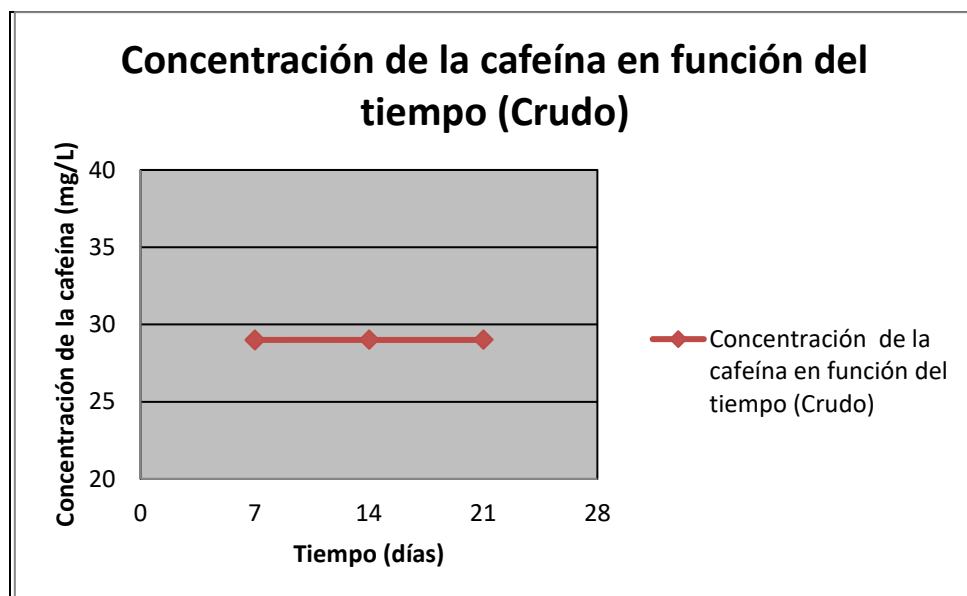


Figura 41. Concentración de la cafeína en función del tiempo (Crudo)

7.2.3. Evaluación de la adsorción del trazador a la matriz porosa del yacimiento

La adsorción del trazador a la matriz porosa fue evaluada mediante 4 simulaciones experimentales estáticas en un período de tiempo de 7 a 21 días, a una temperatura de 60 °C y una presión de 900 psi. El tiempo de los ensayos fue determinado en intervalos de siete días para establecer el plató en el cual la concentración de la cafeína se mantiene estable. Después de este tiempo, las muestras se retiraron de los reactores, se realizó una extracción líquido-líquido con diclorometano para extraer la cafeína de la matriz acuosa y se cuantificó mediante CG-EM.

Los resultados de la cuantificación de la cafeína son mostrados en la figura 42, nótese que la concentración del trazador al igual que en los ensayos anteriores permanece invariable en el tiempo. Sin embargo, el valor de concentración en todas las simulaciones disminuye en un 50%, probablemente por procesos de adsorción del trazador en la matriz porosa. Según la composición de la fases mineral determinadas, se podría señalar, que la adsorción ocurre preferiblemente con la esmectita presente en la muestra en una proporción relativa de 2%, la caolinita y la ilita que representan el 35% de la muestra total aunque son arcillas poco reactivas, presentan área superficial que pueden estar cargadas negativamente a pH mayores a 5; es decir, también se puede producir adsorción de compuestos orgánicos, limitados en este caso a las superficies externas y a los bordes del mineral (Newman, 1987).

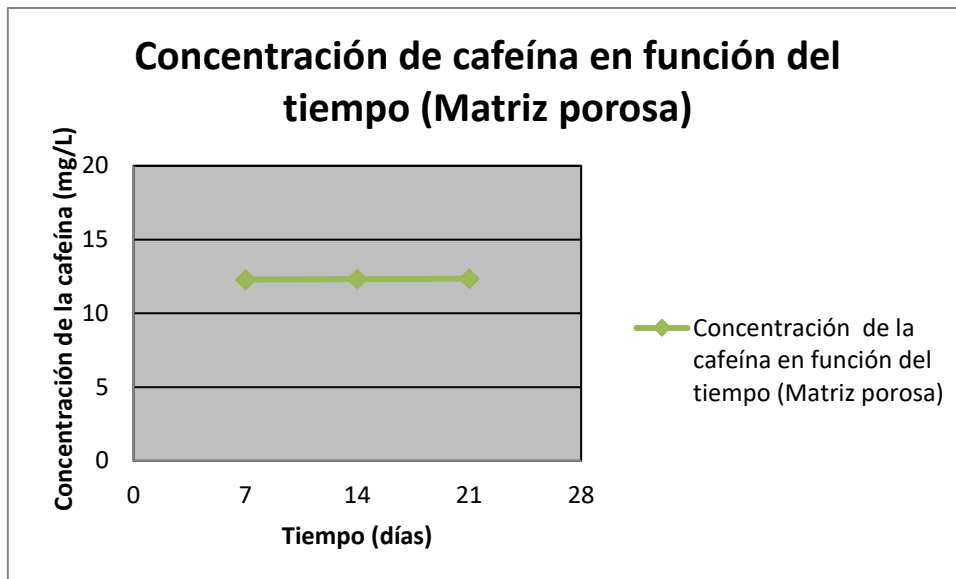


Figura 42. Concentración de la cafeína en función del tiempo (Matriz porosa)

El proceso de adsorción se ve favorecido por el valor del pH de 6 unidades utilizado en las simulaciones experimentales estáticas ya que producen: 1) desplazamiento del equilibrio de la cafeína (Reacción 1) hacia los productos, en el cual la cafeína se encontrará más estable en su fase protonada y de esta manera más atraída hacia las arcillas, las cuales comúnmente se encuentran cargadas negativamente y 2) los protones presentes en el medio pueden favorecer o no la adsorción en arcilla, en el caso de las esmectitas no, debido a que su carga es consecuencia de sustituciones isomórficas y no es dependiente del pH a diferencia de la caolinita e ilita que su carga si depende del pH. En la figura 43 se muestra el proceso de adquisición de carga según el pH (Newman, 1987).

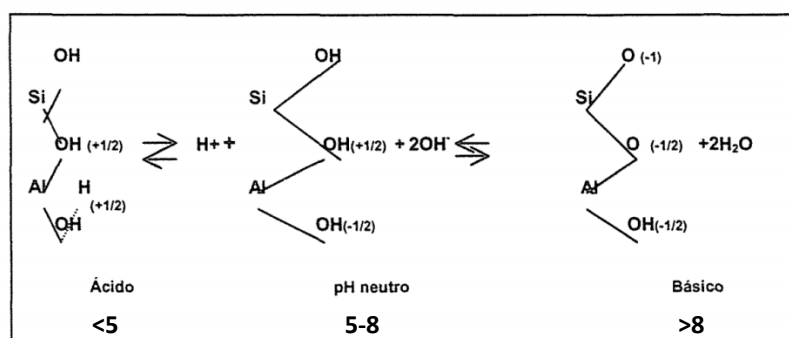


Figura 43. Representación de la carga que depende del pH en las aristas de la caolinita

Estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura, estudios sobre remoción de contaminantes emergentes como la cafeína en sistemas acuáticos, en los

cuales han determinado que la sorción y la biodegradación son los procesos propicios para eliminación este tipo de compuestos. Algunos estudios realizados con suelos, nanotubos de grafenos y pilares de arcillas modificadas han establecido una velocidad inicial de sorción para la cafeína de $2.055,29 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1} \times \text{h}^{-1}$, así como una disminución de la concentración de aproximadamente del 50% durante las primeras 12 h, observando posteriormente una concentración invariable en el tiempo. En cuanto a la biodegradación, este proceso presenta una cinética menor; sin embargo, puede llegar a eliminar la cafeína del medio por completo, los microorganismos con los cuales se han realizado estas pruebas son del tipo aeróbicas, y a condiciones ambiente, a diferencia de las altas temperaturas, presiones y condiciones reductoras de los yacimientos que inhibirían la actividad de este tipo de microorganismos (Cabrera-Lefaurie *et al.*, 2012; Martínez- Hernández *et al.*, 2016; Sophia y Lima, 2018).

Las nuevas tecnologías de trazadores, específicamente los nanotrazadores podría ser aplicada a la cafeína como trazador; es decir, aprovechar las propiedades absorbentes de las nanopartículas para funcionalizar la cafeína a su superficie y de esta manera evitar la adsorción a la matriz porosa al momento de introducirla en el yacimiento debido a la desactivación de los puntos activos de la misma (Pérula, 2017).

El proceso de adsorción que se refleja en el valor de la concentración de cafeína en el agua de formación, fue corroborado al cuantificar la cafeína presente en la matriz porosa del ensayo III simulación 13, obteniendo una concentración significativa de cafeína, como se observa en la tabla 15. Además, este valor representa la pérdida de cafeína en el agua de formación.

7.2.4. Evaluación del comportamiento del trazador al integrar todos los elementos que conforman el yacimiento

El comportamiento de la cafeína frente a todos los elementos que componen el yacimiento petrolífero, se evaluó mediante 4 simulaciones a saber: dos de 7 días, una de 14 días y una de 21 días, a una temperatura de 60 °C y una presión de 900 psi. Los resultados obtenidos se encuentran reportados en la tabla 15 y figura 44. A diferencia de los ensayos anteriores en este se observa que hay una variación en el tiempo de la concentración de cafeína, dicha variación es atribuida a las proporciones de matriz porosa y crudo utilizadas en las diferentes simulaciones.

En las simulaciones de 14 y 21 días, se utilizó 20 g de matriz porosa y crudo; sin embargo, debido a la capacidad del reactor al finalizar dichas simulaciones se observó

pérdida de crudo, en vista de esto se procedió a disminuir las proporciones a 10 g para las simulaciones restantes, es decir, las de siete días. Estos datos se pueden observar en el apéndice B2. Este cambio en las proporciones indica que no existe una variación en el tiempo de la concentración de la cafeína si no una influencia de la proporción de matriz porosa en el proceso de adsorción.

Al comparar los resultados obtenidos respecto a los demás ensayos, se puede notar que los resultados concuerdan con la evaluación del proceso de adsorción (Ensayo III). En consecuencia, se puede concluir que la integración de los elementos que componen el yacimiento no influye en la variación en la concentración de cafeína, ya que la variación reportada es producto de la adsorción de la matriz porosa.

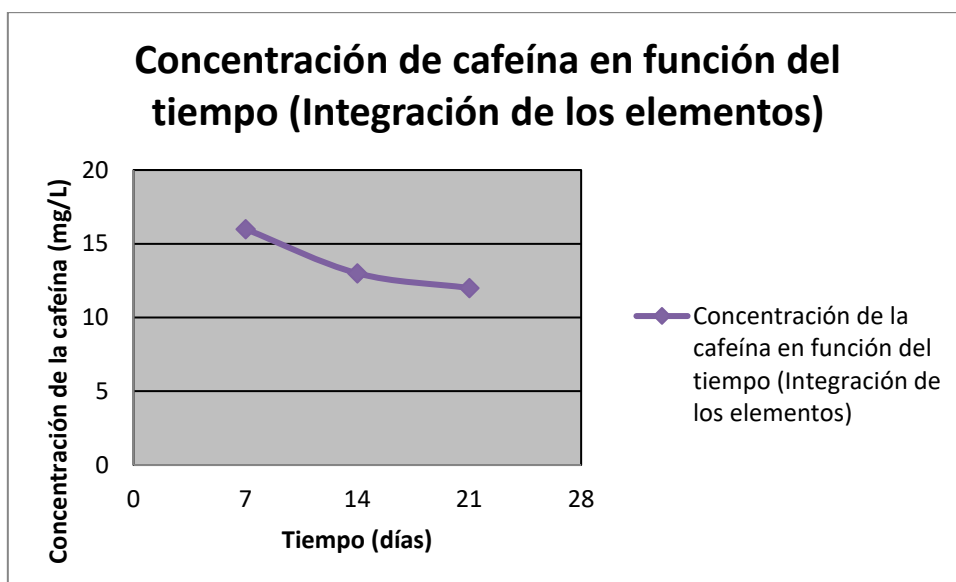


Figura 44. Concentración de la cafeína en función del tiempo (Integración de los resultados)

En la figura 45 que presenta la integración de todas las simulaciones realizadas, se observa claramente que en los ensayos con agua de formación y crudo la integridad química de la cafeína se mantiene; en el caso del crudo existe una ligera disminución de la cafeína de ≈ 1 mg/L, probablemente por adsorción a los compuestos polares presentes en el crudo. A diferencia de las simulaciones que incluyen matriz porosa (Ensayo III y IV) en las cuales la concentración de la cafeína varía notablemente en debido al proceso de adsorción predominante en las arcillas.

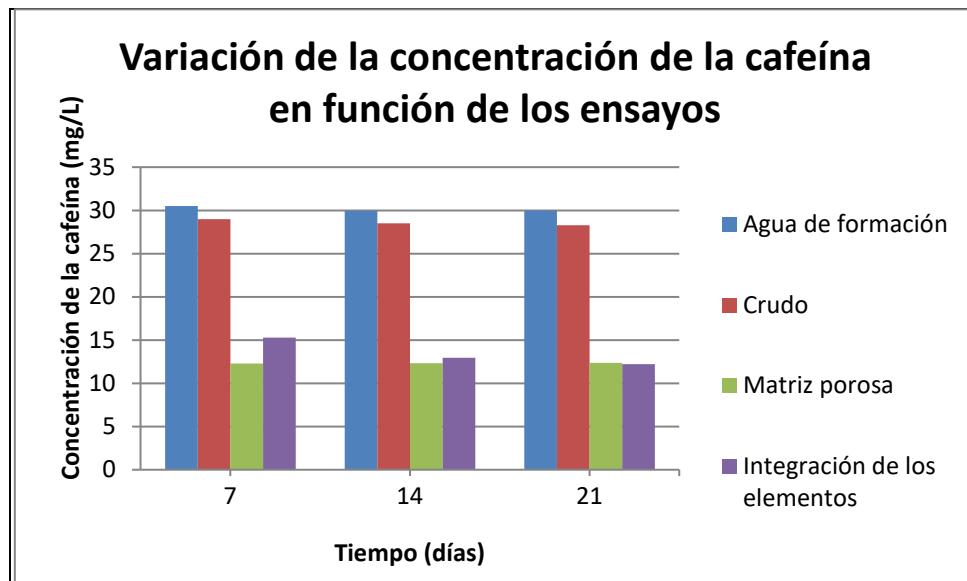


Figura 45. Variación de la concentración de la cafeína en función de los ensayos

Posterior a las simulaciones estáticas previstas, se realizó un ensayo extra denominado ensayo V, el cual consistió en evaluar la estabilidad del trazador a una temperatura de 150 °C y presión de 1800 psi. Estas condiciones fueron propuestas para representar las condiciones de los yacimientos profundos presentes en la Cuenca Occidental Venezolana, a su vez dicha temperatura representa la utilizada en los procesos de inyección de vapor para recuperación mejorada de petróleo empleados en muchos campos petrolíferos del país.

7.2.5. Evaluación de la estabilidad del trazador a condiciones extremas de 150°C y 1800psi

La evaluación fue realizada mediante 2 simulaciones de siete días cada una, a una temperatura de 150 °C y una presión de 1800 psi. Posterior a las simulaciones, se extrajo del agua la cafeína mediante una extracción líquido-líquido con diclorometano, luego se cuantificó mediante CG-EM. Los resultados se reportan en la tabla 15 y la figura 46.

Los resultados obtenidos indican una buena precisión de los resultados, así como también, que el trazador es estable a las condiciones de las simulaciones, esto implica que podría ser usada como trazador en la cuenca Occidental del país y en procesos de inyección de vapor.

Por su parte, el valor de concentración de cafeína es similar a los ensayos III y IV, es decir, que para este ensayo la pérdida de cafeína también es producto del proceso de adsorción por parte de las arcillas presentes en la matriz porosa.

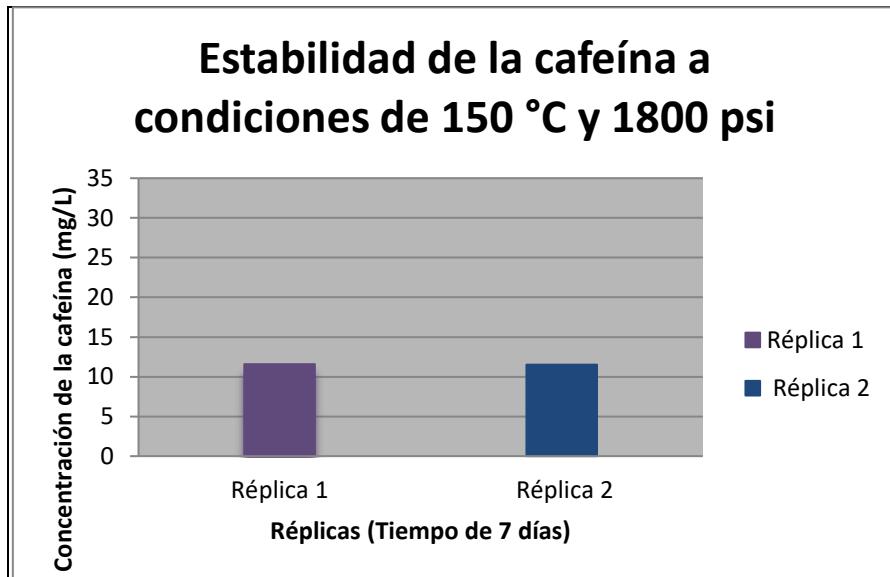


Figura 46. Estabilidad de la cafeína a condiciones de 150 °C y 1800 psi

La integración de los resultados puede observarse en la figura 47, en respuesta del esquema de análisis establecido para la investigación (Figura 33); para el cual fue eliminado el ensayo en el cual se evaluaría la estabilidad biológica de la cafeína debido a no haber alcanzado los resultados. No obstante, se adicionó los resultados obtenidos en el ensayo extra (Ensayo V).

**RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES EXPERIMENTALES ESTÁTICAS
EN REACTORES**

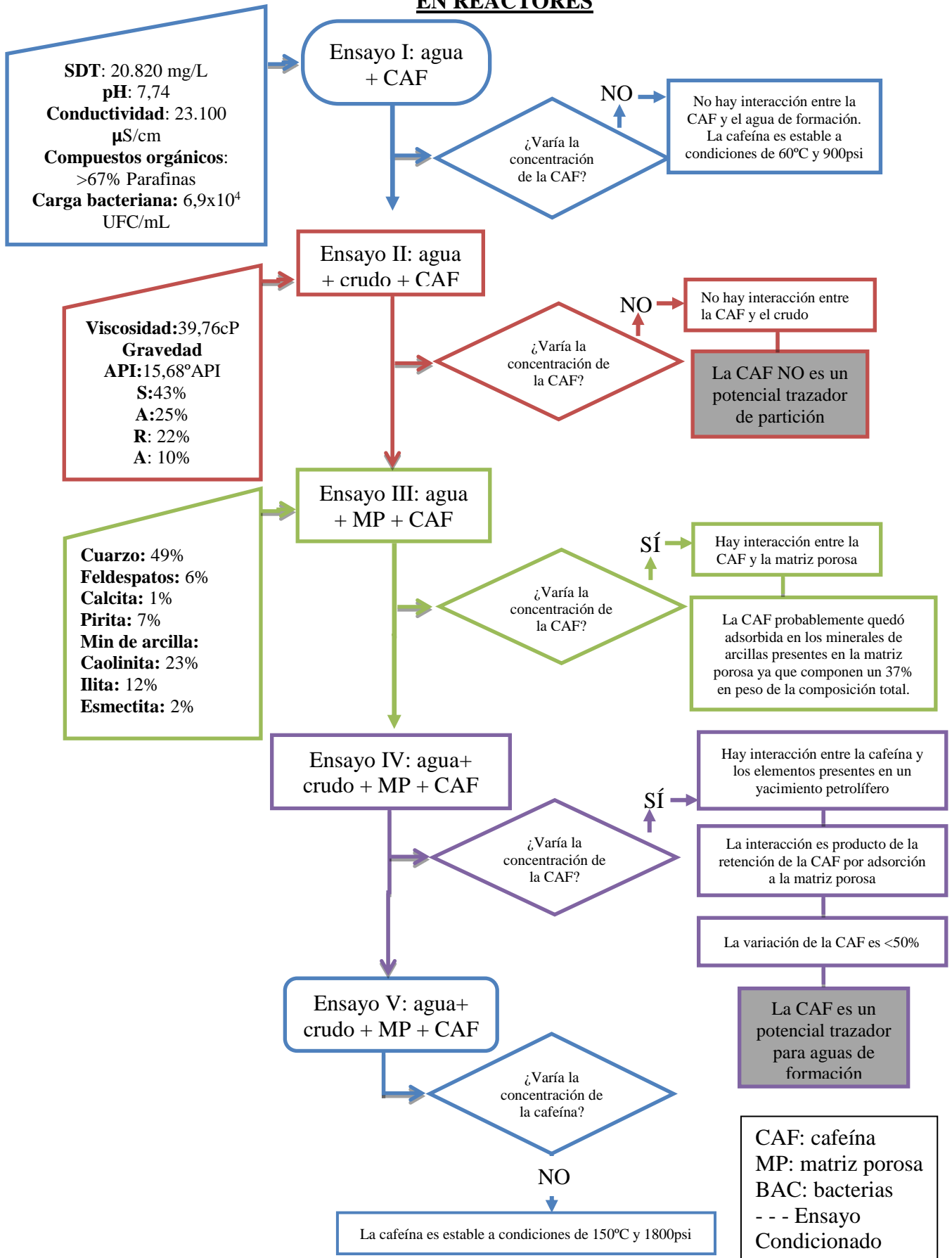


Figura 47. Esquema de los resultados de las simulaciones experimentales estática

7.3. Factibilidad de la cafeína como trazador en aguas de formación

La factibilidad de uso de un trazador se encuentra íntimamente relacionada con su estabilidad química, térmica y biológica, alta solubilidad en al menos una de las fases presentes en el medio, baja adsorción al medio poroso o tuberías, baja interacción con los fluidos presentes en el medio; bajo impacto ambiental y bajo costo.

En base a los resultados obtenidos en las pruebas estáticas y en relación a lo establecido anteriormente, se puede señalar, que la cafeína presenta una alta factibilidad con trazador para aguas de formación debido a que es estable química y térmicamente, es soluble en el agua de formación, no presenta interacción con el crudo ni con el agua de formación, y es un compuesto que se obtiene a partir de desechos de industrias como las alimenticias y farmacéuticas, por lo cual puede considerarse ecológico.

En cuanto al costo, la tonelada métrica de cafeína tiene un precio similar a las sales de sulfonatos muy utilizadas en la industria petrolera como trazadores, además presentan un costo por debajo de los ácidos flurobenzoicos, también utilizados como trazadores en la industria petrolera.

Pese a estos resultados, este compuesto presenta una moderada adsorción al medio poroso perteneciente a la Formación Oficina del campo Zuata Norte; no obstante, dicha adsorción puede evitarse al utilizar nanotecnología. Este compuesto puede ser funcionalizado en la superficie de nanopartículas, desactivando de esta manera los sitios activos de la cafeína, funcionando de esta manera como un nanotrazador.

En base a lo antes expuesto, se procedió a calcular el tiempo que tardaría en irrumpir la cafeína en el pozo productor P305 del campo Zuata Norte, entendiendo que por su solubilidad en el agua de formación este fluiría de la misma manera.

Estos cálculos fueron realizados aplicando la ley de Darcy, utilizada para describir los flujos de fluidos a través de materiales porosos, aplicada al cálculo del flujo de agua por medio de filtros de arena. Dicha ley presenta ciertas consideraciones que incluye al medio poroso que atraviesa el fluido que debe ser homogéneo, el flujo es de carácter lineal, isotérmico y no reacciona en ningún momento con el medio poroso que atraviesa. En consecuencia, dicho cálculo se ejemplifica en la figura 48, tomando en consideración un medio homogéneo, con un flujo lineal en relación a la sedimentación de las arenas presentes. Además, este yacimiento presenta una temperatura homogénea de 60°C.



Figura 48. Mapa de pozos muestreados (Yacimiento E Petrolera Indovenzuela)

En la figura 48, yacimiento E del campo Zuata Norte, se representa la distancia existente entre el pozo inyector P362I y el pozo productor P305.

Teniendo en cuenta que el buzamiento de estas arenas es prácticamente horizontal, con un ángulo entre 1 o 2° hacia el norte, se puede establecer que el agua de inyección del pozo P362I irrumpirá en el P305 en menos de un año, en aproximadamente 353 días. Es necesario tener en cuenta que el cálculo de este tiempo de residencia es preliminar, para obtener el tiempo de residencia real es necesario realizar pruebas dinámicas para establecer de manera precisa la pérdida de cafeína por adsorción a las arcillas durante su recorrido hacia los pozos productores.

En la industria petrolera en proyectos de trazadores comúnmente se utiliza una familia de trazadores y no un trazador en específico; es por ello, que es necesario para el caso de la cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) tener en cuenta compuestos similares a ella como la teobromina ($C_7H_{10}N_4O_2$), teofilina ($C_7H_{10}N_4O_2$) y xantina ($C_5H_4N_4O_2$) obtenidas a partir de semillas de cacao y diversas hojas de té, desmetilización de la cafeína o se sintetizan a partir de dimetilurea y ácido malónico. Sin embargo, es necesario realizar para estos compuestos la evaluación realizada para la cafeína para establecer su factibilidad. Por otra parte, vale la pena destacar que en muchos trabajos han utilizado la cafeína marcada isotópicamente con ^{13}C o T como “spike” para la cafeína debido a que presentan un comportamiento químico similar (Wilson y Temple, 2004).

8. CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos y las discusiones realizadas en la evaluación de la cafeína como trazador para aguas de formación, se llegó a las siguientes conclusiones:

Las especies químicas predominantes en el agua de formación perteneciente al pozo P304 del campo Zuata Norte son los aniones $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-}$ y cationes $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, siendo un agua del tipo clorurada sódica. Los compuestos orgánicos disueltos en el agua identificados para esta muestra fueron alcoholes, una familia de fenoles, y parafinas. Por otra parte, esta agua de formación presentó una carga bacteriana de $6,9 \times 10^4$ UFC/mL.

El crudo del pozo P304 es rico en compuestos livianos, siendo del tipo parafínico-aromático, de baja viscosidad y según su gravedad API se clasifica como pesado.

Los minerales predominantes en la matriz porosa del pozo estratigráfico P222 son Cuarzo > Minerales de arcilla (Caolinita > Ilita > Esmectita) > Pirita > Feldespato potásico > Calcita.

Posterior a la caracterización del agua de formación, crudo y matriz porosa se procedió a realizar las simulaciones experimentales estáticas, a partir de las cuales se concluyó:

En los ensayos que involucraron matriz porosa, hubo pérdida de la concentración de cafeína en aproximadamente un 50%, probablemente producto de procesos de adsorción favorecido por la presencia de arcillas en dicha matriz.

La cafeína es soluble en el agua de formación, estable química y térmicamente a temperaturas de 60 °C y 150 °C y presiones de 900 psi y 1800 psi y no presenta interacción con el agua de formación y el crudo, por tanto se puede considerar como un potencial trazador de aguas de formación.

9. RECOMENDACIONES

Para dar continuidad a la evaluación de la cafeína como trazador de aguas de formación a continuación se presentan una serie de recomendaciones a fin de obtener mejores resultados en futuras investigaciones:

Realizar la cuantificación de la cafeína mediante extracción en fase sólida (EFS) seguido de cromatografía líquida de alta resolución acoplada a detección de ultravioleta (HPLC-UV), que presenta un límite de detección de 0,05 $\mu\text{g/L}$.

Realizar pruebas dinámicas para establecer la movilidad y estabilidad de este compuesto durante el flujo a través del medio poroso, y de esta manera establecer en concreto el porcentaje de adsorción de la cafeína a las arcillas durante el recorrido de los fluidos por el medio poroso.

Determinar el potencial Z de las partículas que componen la matriz porosa mediante variación del pH, para de esta manera obtener el valor de pH en el cual dichas partículas son neutras electrostáticamente y por tanto, no habrá ni repulsión ni atracción de moléculas. Esto ayudará a entender mejor el proceso de adsorción de la cafeína en arcillas. Por otra parte, puede resultar de utilidad estudiar el proceso de funcionalización de compuestos en nanopartículas, lo cual permitirá desactivar los puntos activos de la cafeína para de esta manera evitar el proceso de adsorción en arcillas.

Evaluar el potencial como trazadores de compuesto similares a la cafeína como teobromina ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$), teofilina ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$) y xantina ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$) para establecer su factibilidad y de esta manera ser usadas como una familia de trazadores.

Para evaluar la estabilidad biológica de la cafeína mediante simulaciones experimentales estáticas, es recomendable adaptar a las nuevas condiciones mediante rampas de presión y temperaturas, así como identificar el tipo de bacterias presentes en el agua de formación. Esto se puede lograr mediante el análisis de reacción de cadena de la polimerasa.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarado, E. (2017). *Aplicación de la geoquímica de yacimiento en la determinación de la calidad d ellos crudos en las formaciones Oficina y Merecure del campo Socorro oeste, area Mayos de Oficina, Cuenca Oriental de Venezuela*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Alvarado, V., & Manrique, E. (2000). Tracer Technology: A tool for process monitoring and reservoir characterization. *Visión Tecnológica*, 8(1), 6-25.
- Arfanis, M., Adamou, P., Moustakas, N., Triantis, T., Kontos, A., & Falaras, P. (2017). Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. *ChemEng*, 525-536.
- Artioli, Y. (2018). Adsorption. *Elseiver*, 60-65.
- Asano, Y., Komeda, T., & Yamada, H. (1994). Enzymes insolved in theobromine production from caffeine by *Pseudomonas putida*. *Bioscience, biotechnology and biochemistry*, 2303-2304.
- Ashihara, H., & Crozier, A. (2001). Caffeine: a well know but little mentioned compound in plant science. *Trends Plant Sci*, 407-413.
- Audemard, F., Atzpiritxaga, P., Baumann, A., M, I. &, & Laterille. (1985). Marco geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. *VI Congreso Geológico Venezolano*, 70-109.
- Augustinovic, Z., Birketveit, Clements, K., Freeman, M., Gopi, S., Ishoey, T., y otros. (2012). Microbes-oilfield Enemies or Allies? *Oilfield Review Summer*, 24.
- Barberii, E. (1998). *El pozo ilustrado*. Venezuela.
- Barito, T., & Iván, J. (2009). *Quimioestratigrafía de la formación La Luna y grupo Cogollo en núcleos del subsuelo del Lago de Maracaibo, occidente de Venezuela*. Caracas: Univerddad Central de Veenezuela.
- Barrios, A., Tassotti, V., & González, R. (2002). *Trazadores: una tecnología madura con posibilidades de investigación*. Los Teques: PDVSA, Intevep.
- Blecher, R., & Lingens, F. (1977). Metabolims of caffeine by *Pseudomonas putida*. *Hope Seyler's PhysiolChem*, 7-17.
- Boschetti, T., Angulo, B., Cabrera, F., Vásquez, J., & Montero, R. (2016). Hydrogeochemical characterization of oilfield waters from southeast Maracaibo Basin (Venezuela): diagenetic effects on chemical and isotopic composition. *Marine and Petroleum Geology*.
- Bozau, E., Sattler, C., & Van Berk, W. (2014). Hydrogeochemical classification of deep formation waters. *Applied Gechemistry*.
- Brown, T., LeMay, E., & Bursten, H. (2004). *Química La Ciencia Central*. México: Pearson-Prentice Hall.
- Buerge, I., Poiger, T., Muller, M., & Buser, H. (2003). Caffeine an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ SciTechnol*, 697-700.
- Cabrera-Lefaurie, W., Román, F., & Hernández-Maldonado, A. (2012). Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine, and caffeine from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381-391.
- Cantwell, M., Katz, D., Sullivan, J., Borci, T., & Chen, R. (2016). Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 1-4.
- Chang, R. (2013). *Química*. España: McGraw-Hill.
- Chen, R., Hongyu, J., & Yu-You, L. (2017). Caffeine degradation by methanogenesis: efficiency in anaerobic membrane bioreactor and analysis of kinetic behavior. *Chemical Engineering Journal*, 1-36.
- Custodio, E., & Llamas, R. (1976). *Hidrología Subterránea*. Barcelona: Omega.

- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *In J HyEnvir Heal*, 442-448.
- Escobar, M. (2008). *Fundamentos de la geoquímica del petróleo*. Isla de Margarita: ALAGO.
- Freeze, R., & Cherry, J. (1979). *Groundwater*. USA: Prentice-Hall.
- Gokulakrishnan, S., Chandraraj, K., & Gummadi, S. (2005). Microbial and enzymatic methods for the removal of caffeine. *Enzym Microb Technol*, 225-232.
- González de Juana, C., Iturralde, J., & Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Tomo I y II*. Caracas: Ediciones Foninves.
- Green, D., & Stubbs, D. (2006). *Patente nº EP1991759B1*. Gran Bretaña.
- Greenkorn, R. (1962). Experimental Study of Waterflood Tracers. *Jersey Production Research CO*.
- Guerra, E., Licon, D., Centeno, J., & Viviana, T. (2008). *Tecnología de trazadores*. Los Teques: PDVSA, Intevep.
- Hajj-Mohamad, M., Darwano, H., Vo Duy, S., Sauvé, S., Présvost, M., Arp, H., y otros. (2016). The distribution dynamics and desorption behaviour of mobile pharmaceuticals and caffeine to combined sewer sediments. *Water Research*, 1-11.
- Hakil, M., Denis, S., Viniegra-González, G., & Augur, C. (1998). Degradation and product analysis of caffeine and related dimethylxantines by filamentous fungi. *Enzyme MicrobTech*, 355-359.
- Hernandez, I., & Guerrero, D. (2016). *El petróleo y Venezuela: algunas cifras relevantes*. Caracas: Debates IESA.
- Hernández, J., Pachón, Z., & Calderón, Z. (2015). Evaluación de trazadores químicos en un fluido de fractura base agua Goma Guar. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 5-14.
- Hernández, M. E., & Vives, M. T. (1983). Relationships among viscosity, composition, and temperatura for two groups of heavy crudes from the Eastern Venezuelan Basin. *OrgGeochemistry* 4, 173-178.
- Hunt, J. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. USA: Freeman and Company.
- Hurlburt, C., & Klein, C. (1991). *Manual de mineralogía de Dana*. Barcelona: Reverté.
- James, A., Miller-Schuize, J., Ultican, S., Gipe, A., & Baker, J. (2016). Evaluating Contaminants of Emerging Concern as tracers of wastewater from septic systems. *Water Research*, 1-42.
- Justo, A., & Morillo, E. (2013). *Técnicas de difracción de rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de arcilla*. Sevilla: Instituto de Ciencia Materiales de Sevilla e Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla.
- Kharaka, Y., & Hanor, J. (2014). Deep fluids in the continents: I. Sedimentary Basins. *Treatise on Geochemistry*, 7-14.
- Kobayashi H, E. K. (2012). Phylogenetic diversity of microbial communities associated with the crude-oil, largeinsoluble-particle and formation-water components of the reservoir fluid from a nonflooded high-temperature petroleum reservoir. *J Biosci Bioeng*, 113-204.
- Kopper, R., Kupecz, J., Curtis, C., Cole, T., Dorn-López, D., Copley, J., y otros. (2001). Reservoir Characterization of the Orinoco Heavy Oil Belt: Miocene Oficina Formation, Zuata Field, Eastern Venezuela Basin. *SPE* , 69697.
- Kowalska, M. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The science of the Total Enviroment*, 223-240.
- Licon, D., Tassotti, V., Mogollón, G., Centeno, J., & Dimitry, G. (2010). *Evaluación de la aplicabilidad de trazadores en el yacimiento C-5 de la U. E. Lagomedio Bloque X de la Empresa Mixta Petrolera Bielo-Venezolana. Ensayos en condiciones estáticas*. Los Teques: PDVSA, Intevep.
- Lin, K.-Y., & Bo-Jau, C. (2017). Magnetic carbon-supported cobalt derived from a Prussian blue analogue as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of caffeine in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255-264.

- López, L. (2006). *La Geoquímica Orgánica. Concepto. Divisiones de la Geoquímica Orgánica. Relación con otras áreas de la Geoquímica*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Madyastha, K., & Sridhar, G. (1998). A Novel Pathway for the Metabolism of Caffeine by a Mixed Culture Consortium. *Biochemical and biophysical research communications*, 178-181.
- Magoon, L., & Dow, W. (1994). *The Petroleum System - from Source to Trap*. USA: Association of Petroleum Geologists.
- Martínez, J. (2015). *Estudio sedimentológico del intervalo Cretácico Escandalosa-Navay, en los núcleos de los pozos BOR E-3 y BOR-E5, campo Borburata, cuenca de Barinas*. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar.
- Martínez- Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., & De Bustamante, I. (2016). The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: A kinetics study. *Science of total Environment*, 232-241.
- Martínez, H. (2010). *Correlación entre propiedades fisicoquímicas de crudos y su susceptibilidad a la biodegradación*. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar.
- Mazzafera, P., Olsson, O., & Sandberg, G. (1996). Degradation of caffeine and related methylxantines by *Serratia marcescens* isolated from soil under coffee cultivation. *Microbial Ecology*, 199-207.
- Medina, A. (2002). *Diseño, inyección y monitoreo de trazadores gaseosos en el pozo FCIC-36 del Campo Furrial, Estado Monagas, Venezuela*. Caracas, Distrito Capital, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.
- Mendoza, V. (2005). *Geología de Venezuela Cretácico, Terciario y reciente sedimentario de Venezuela. Tomo II*. Caracas: Universidad de Oriente, Escuela de Ciencias de la Tierra, Cátedra de Geología de Venezuela.
- Merck. (2018). *Ficha de seguridad de la cafeína*. Merck.
- Mohapatra, B., Harris, N., Nordin, R., & Mazumder, A. (2006). Purification and characterization of a novel caffeine oxidase from *Alcaligenes* species. *J Biotechnol*, 319-327.
- Mortland, M. (1970). Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron*, 75-117.
- Newman. (1987). Chemistry of Clays and Clay Mineral. *Mineralogical Society*.
- OPEP. (2018). *Anual Report 2017*. Vienna, Austria: OPEP.
- Paiga, P., & Delerue-Matos, C. (2017). Anthropogenic contamination of Portuguese coastal waters during the bathing season: Assessment using caffeine as a chemical marker. *Marine Pollution Bulletin*, 1-9.
- Pannekens, M., Kroll, L., Muller, H., Mbow, F., & Meckenstock, R. (2018). Oil reservoirs, an exceptional habitat for microorganisms. *New Biotechnology*.
- PDVSA. (1997). *Código léxico estratigráfico de PDVSA*. Caracas: PDVSA.
- PDVSA. (2016). *Memoria descriptiva empresa mixta petrolera Indovenzolana*. PDVSA.
- PDVSA. (2018). *Manual de preparación de muestras para análisis por difracción de rayos X*. Los Teques: PDVSA-Intevep.
- PDVSA-CVP. (2013). *Integración regional de la Faja Petrolífera del Orinoco*. Caracas: Artes.
- Pereira, B. (2017). *Evaluación del proceso de recuperación secundaria mediante inyección de agua salada en el yacimiento OFIE 0035 del campo Zuata Norte*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Pérula, A. (2017). *Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas de DyVO₄ y HoVO₄*. Sevilla, España: Universidad de Sevilla.
- Ramírez, A. (2011). *Estandarización de la técnica de la cocaína y caracterización de sus principales adulterantes en el eje cafetero*. Pereira, Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.
- Ramírez, J. (2008). *Pruebas de trazadores en la recuperación de hidrocarburos*. México, Distrito Federal, México: AI México.

- Richards, S., Withers, P., Patterson, E., & Mc Roberts, C. (2017). Potential tracers for tracking septic tank effluent discharges in watercourses. *Environmental Pollution*, 245-255.
- Rodríguez, E., Roberts, M., Yu, H., Huh, C., & Bryant, S. (2009). Enhanced Migration of Surface-Treated Nanoparticles in Sedimentary Rocks. *SPE-124418-MS*.
- Schlumberger. (2018). *Schlumberger*. Recuperado el mayo de 17 de 2018, de Schlumberger: http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/a/api_gravity.aspx
- Seiler, R., Zaugg, S., Thomas, J., & Howcroft, D. (1996). Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples. *Water Res*, 3691-3700.
- Sharma, A. (2010). *Dna-based hydrological tracers: proof of concep*. USA: Universidad Cornell.
- Shelton, J., Mcintosh, J., Warwick, P., & McCray, J. (2016). Impact of formation water geochemistry and crude oil biodegradation on microbial methanogenesis. *Organic Geochemistry*, 105-117.
- Shook, M., Pope, G., & Kazuhiro, A. (2009). Determining reservoir properties and flood performance from tracer test analysis. *SPE(124614)*, 1-19.
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2006). *Principios de Análisis Instrumental. Sexta Edición*. México: Cengage Learning.
- Sophia, C., & Lima, E. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1-17.
- Spilker, K., Dwarakanath, V., Malik, T., Burdett, E., & Mirkovic, Z. (2016). Characterizing Tracer Applicability in Different Mineralogy. *SPE-179656-MS*.
- Suárez, G. (2015). *Síntesis y caracterización de nano esferas de sílice mediante el método sol-gel y sol-gel modificado para ser utilizadas como soporte de trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano*. Caracas, Distrito Capital, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.
- Tissot, B., & Welte, D. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. New York: Springer-Verlag.
- Vásquez, D., & Monterola, Y. (2012). *Uso de trazadores radiactivos en el monitoreo de la inyección de agua para la producción de hidrocarburos*. Caracas, Distrito Capital, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.
- Velásquez, I., & Pereira, J. (2014). Emulsiones agua en crudo. Aspectos generales. *Revista de Ingeniería UC*, 45-54.
- Wade, L. (2011). *Química Orgánica Volumen II Séptima Edición*. México: Pearson.
- Weigel, S., Bester, K., & Huhnerfuss, H. (2001). New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 151-61.
- Wilson, T., & Temple, N. (2004). *Beverages in Nutrition and Health*. Totowa, New Jersey: Humana Press.
- Yurcanis, P. (2008). *Química Orgánica. Quinta Edición*. México: Prentice Hall-Pearson.
- Zemel, B. (1995). *Tracers in the oil field*. USA: Elsevier Science.

APÉNDICE A

EQUIPOS Y CONDICIONES UTILIZADAS EN LOS ANÁLISIS QUÍMICOS

APÉNDICE A1. Aniones: fueron determinados por un cromatógrafo iónico marca Thermo Scientific modelo Dionex ICS-3000 ubicado en los laboratorios de Analítica de PDVSA-Intevep, fueron analizados los elementos Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} , las condiciones de análisis de dichos elementos se pueden ver en la tabla 16.

Tabla 16. Condiciones cromatográficas utilizadas para determinación de aniones

Condiciones	Características
Flujo de eluyente	0,2 mL/min
Temperatura de la columna	30°C
Eluyente	28 Mm NaOH
Detector	Conductímetro
Tiempo de corrida	12 min
Volúmen de inyección	25 μL

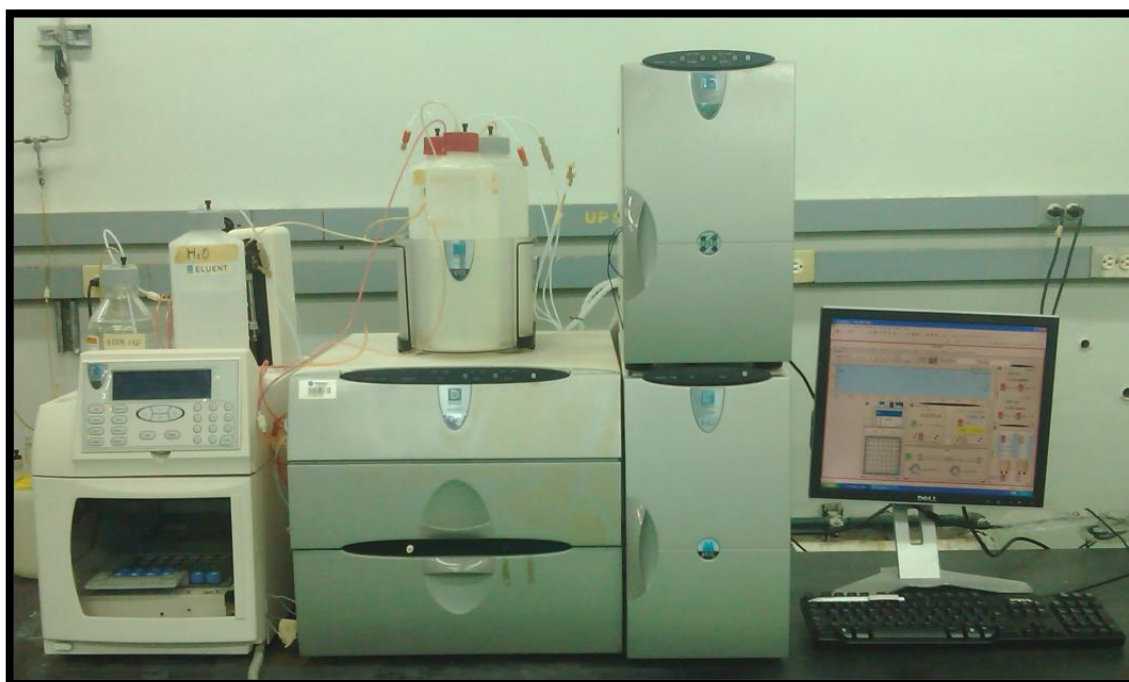


Figura 49. Cromatógrafo iónico marca ThermoScientific modelo Dionex ICS-3000

APÉNDICE A2. Cationes: fueron determinados por un Cromatógrafo Iónico marca Metrohm modelo 850 ubicado en el laboratorio 4 de la gerencia de EYIE de PDVSA-Intevep, fueron analizados los elementos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , las condiciones de análisis de dichos elementos se pueden ver en la tabla 17.

Tabla 17. Condiciones cromatográficas utilizadas para determinación de cationes

Condiciones	Características
Flujo de eluyente	0,9 mL/min
Temperatura de la columna	30°C
Eluyente	350ppm Ácido oxálico
Detector	Conductímetro
Tiempo de corrida	16 min
Volúmen de inyección	25µL

**Figura 50.** Cromatógrafo Iónico marca Metrohm modelo 850

APÉNDICE A3. Compuestos orgánicos: fueron determinados por un un cromatógrafo de gases 7890A, marca Agilent Technologies acoplado a un espectrómetro de masas 5975C marca Agilent Technologies ubicado en los laboratorio de analítica de PDVSA-Intevep, fueron analizados los compuestos orgánicos ácidos, básicos y neutros, las condiciones de análisis de dichos elementos se pueden ver en la tabla 18.

Tabla 18. Condiciones cromatográficas utilizadas para determinación de compuestos orgánicos en el agua de formación

Dispositivo	Características de operación	
Columna	Especificaciones	WCOT ULTI-METAL CP SIL PAH-CB
	Dimensiones	25mx0,25mmx0,12µm
	Flujo Constante	1,4mL/min (Hidrógeno)
Horno	Temperatura inicial	60°C
	Tiempo de permanencia en 60°C	5 min

	Rampa de calentamiento	10°C/min
	Temperatura final	300°C
	Tiempo de permanencia en 300 °C	5 min
	Tiempo total de corrida	34 min
Puerto de inyección	Volumen de inyección	1 µL
	Modo	Splittles
	Temperatura	280°C
Detector MS	Temperatura de la interfase	300°C
	Temperatura de la fuente	200°C
	Modo de adquisición de la data	SCAN
	Rango de masas	30 550 uma

APÉNDICE A4. Cafeína: fue cuantificada mediante un cromatógrafo de gases 7890A, marca Agilent Technologies acoplado a un espectrómetro de masas 5975C marca Agilent Technologies ubicado en los laboratorio de analítica de PDVSA-Intevep, las condiciones de análisis se pueden ver en la tabla 19.

Tabla 19. Condiciones cromatográficas utilizadas para la cuantificación de cafeína

Dispositivo	Características de operación	
Columna	Especificaciones	WCOT ULTI-METAL CP SIL PAH-CB
	Dimensiones	25mx0,25mmx0,12µm
	Flujo Constante	1,4mL/min (Hidrógeno)
Horno	Temperatura inicial	100°C
	Tiempo de permanencia en 100°C	0 min
	Rampa de calentamiento	15°C/min
	Temperatura final	300°C
	Tiempo de permanencia en 300 °C	5 min
	Tiempo total de corrida	18,33 min
Puerto de inyección	Volumen de inyección	1 µL
	Modo	Split (80:1)
	Temperatura	280°C
Detector MS	Temperatura de la interfase	300°C
	Temperatura de la fuente	200°C
	Modo de adquisición de la data	SIM
	Masaa SIM	Ver tabla 17

Tabla 20. Especificaciones de la cuantificación de la cafeína

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Ión primario extraído (m/z)	Ión secundario
Cafeína	5,39	194	109



Figura 51. Cromatógrafo de gases 7890A, marca Agilent Technologies acoplado a un espectrómetro de masas 5975C marca Agilent Technologies

APÉNDICE A5. Equipos utilizados en la medición de viscosidad, densidad y gravedad API del crudo de la muestra P304, campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC.



Figura 52. Viscosímetro de vibración de onda sinusoidal SV-10 unida a una tina de calor marca HAAKE B3



Figura 53. Densímetro 4500 marca ANTON PARR

APÉNDICE A6. La determinación de las facies minerales presentes en la muestra fue determinado mediante un difractor marca Phillips Palanytical, modelo 3.710, las condiciones de análisis se pueden ver en la tabla 21.

Tabla 21. Condiciones para el análisis de Difracción de Rayos X

Condiciones	Características
Posición de partida [$^{\circ}2\theta$]	3,0250
Posición final [$^{\circ}2\theta$]	74,9750
Dimensión del paso (step) [$^{\circ}2\theta$]	0,0500
Tiempo del paso (step) [s]	1,0000
Tipo de escaneo	Continuo
Material del ánodo	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
Condiciones del generador	20mA, 40kV
Tipo de difractor	Pw3710



Figura 54. Difractor marca Phillips Palanytical, modelo 3.710

APÉNDICE B

PRESENTACIÓN DE TABLAS DE RESULTADOS

APÉNDICE B1. Presentación de resultados de la determinación de porcentajes de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en la muestra de crudo P304 del campo Zuata Norte, Área Junín, FPOHC.

Tabla 22. Masa inicial de crudo

Determinaciones	Peso de la muestra $\pm 0,001$ (g)
1	2,236
2	2,273
3	2,187

Tabla 23. Floculación de asfaltenos

Determinaciones	Peso papel de filtro $\pm 0,001$ (g)	Peso papel de filtro + asfaltenos $\pm 0,001$ (g)	Peso asfaltenos $\pm 0,01$ (g)	% preliminar de asfaltenos
1	0,559	0,749	0,19	8,497
2	0,562	0,752	0,19	8,359
3	0,573	0,773	0,20	9,145

Tabla 24. Cuantificación de maltenos para la separación SAR

Determinaciones	Peso vial con tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial sin tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial + maltenos $\pm 0,001$ (g)	Peso maltenos $\pm 0,001$ (g)	Peso maltenos + asfaltenos $\pm 0,001$ (g)
1	7,753	6,210	9,631	1,878	2,068
2	7,745	6,180	9,563	1,818	2,008
3	7,793	6,276	9,644	1,851	2,051

Tabla 25. Masa inicial de maltenos para la separación SAR

Determinaciones	Peso vial con tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial sin tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial + maltenos $\pm 0,001$ (g)	Peso maltenos $\pm 0,001$ (g)
1	3,334	2,594	3,441	0,107
2	3,359	2,609	3,465	0,106
3	3,353	2,606	3,469	0,116

Tabla 26. Porcentaje preliminar en peso de hidrocarburos saturados en la muestra de crudo P304

Determinaciones	Peso vial con tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial sin tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial + saturados $\pm 0,001$ (g)	Peso saturados $\pm 0,001$ (g)	Peso en la muestra total $\pm 0,001$ (g)	% preliminar de saturados
1	16,184	12,925	12,970	0,045	0,790	38,201
2	16,068	12,847	12,896	0,049	0,840	41,833
3	16,184	12,925	12,977	0,052	0,829	40,419

Tabla 27. Porcentaje preliminar en peso de hidrocarburos aromáticos en la muestra de crudo P304

Determinaciones	Peso vial con tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial sin tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial + aromáticos $\pm 0,001$ (g)	Peso aromáticos $\pm 0,001$ (g)	Peso en la muestra total $\pm 0,001$ (g)	% preliminar de aromáticos
1	16,317	12,993	13,022	0,029	0,509	24,613
2	16,202	12,961	12,989	0,028	0,480	23,904
3	16,302	12,981	13,01	0,029	0,462	22,526

Tabla 28. Porcentaje preliminar en peso de resinas en la muestra de crudo P304

Determinaciones	Peso vial con tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial sin tapa $\pm 0,001$ (g)	Peso vial + resinas $\pm 0,001$ (g)	Peso resinas $\pm 0,001$ (g)	Peso en la muestra total $\pm 0,001$ (g)	% preliminar de resinas
1	16,279	12,939	12,968	0,029	0,509	24,613
2	16,212	12,921	12,943	0,022	0,377	18,775
3	16,034	12,863	12,885	0,022	0,351	17,114

Tabla 29. Porcentaje final en peso de fracciones SARA en la muestra de crudo P304

Determinaciones	Peso Normalizado $\pm 0,001$	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	Total
1	1,998	39,540	25,475	25,475	9,510	100
2	1,887	44,515	25,437	19,979	10,069	100
3	1,842	45,006	25,081	19,055	10,858	100
Media		43,020	25,331	21,503	10,146	
Desviación		3,024	0,217	3,471	0,677	

APÉNDICE B2. Presentación de resultados del contenido en gramos de crudo y matriz porosa adicionada a cada reactor en cada una de las simulaciones experimentales estáticas.

Tabla 30. Cantidad en gramos de crudo que participaron en cada una de las simulaciones experimentales estáticas

Ensayo/ Simulación	Peso inicial beaker $\pm 0,001$ (g)	Peso beaker + crudo $\pm 0,001$ (g)	Peso crudo $\pm 0,001$ (g)	Peso beaker + residuo de crudo $\pm 0,001$ (g)	Peso de residuo de crudo $\pm 0,001$ (g)	Peso de crudo en cada reactor $\pm 0,001$ (g)
Ensayo II/7	53,358	74,140	20,782	55,469	2,111	18,671
Ensayo II/8	31,288	52,154	20,866	31,979	0,691	20,175
Ensayo II/9	51,280	71,439	20,159	51,940	0,660	19,499
Ensayo II/10	31,284	51,604	20,320	32,035	0,752	19,568
Ensayo IV/15	60,706	72,681	11,975	62,005	1,299	10,676
Ensayo IV/16	51,411	63,898	12,487	53,206	1,795	10,692
Ensayo IV/17	49,591	69,781	20,190	51,238	1,647	18,543
Ensayo IV/18	69,661	49,591	20,135	52,071	2,545	17,590
Ensayo V/19	51,411	74,035	22,624	53,651	2,240	20,224
Ensayo V/20	51,411	72,287	20,876	54,035	2,624	18,252

Tabla 31. Cantidad en gramos de matriz porosa que participaron en cada una de las simulaciones experimentales estáticas

Ensayo/ Simulación	Peso inicial beaker \pm 0,001 (g)	Peso beaker + matriz porosa \pm 0,001 (g)	Peso matriz porosa \pm 0,001 (g)	Peso beaker + residuo de matriz porosa \pm 0,001 (g)	Peso de residuo de matriz porosa \pm 0,001 (g)	Peso de matriz porosa en cada reactor \pm 0,001 (g)
Ensayo III/11	57,782	78,705	20,923	57,782	0	20,923
Ensayo III/12	60,703	84,435	20,4	64,035	0	20,401
Ensayo III/13	51,418	71,482	20,064	51,429	0,011	20,053
Ensayo III/14	51,323	71,386	20,063	51,72	0,397	19,666
Ensayo IV/15	54,422	65,195	10,773	54,432	0,010	10,763
Ensayo IV/16	57,832	68,008	10,176	57,89	0,058	10,118
Ensayo IV/17	54,42	74,476	20,056	54,434	0,014	20,042
Ensayo IV/18	57,677	77,727	20,050	57,686	0,009	20,041
Ensayo V/19	54,422	76,164	21,742	55,425	1,003	20,739
Ensayo V/20	54,422	74,972	20,550	56,164	1,742	18,808

APÉNDICE B3. Presentación de resultados de la cuantificación de la cafeína antes y después de las simulaciones experimentales estáticas.

Tabla 32. Solución madre de cafeína

Peso de cafeína $\pm 0,001$ (mg)	Volumen (L)	Concentración de cafeína (mg/L)
25,075	0,5	50,15

Tabla 33. Cuantificación del blanco de cafeína antes de las simulaciones experimentales estáticas

Blanco (Determinaciones)	Concentración de cafeína (mg/L) en 1mL *	Concentración de cafeína en 10 mL (mg/L) *
M1	75,66	37,83
M2	54,71	27,36
M3	53,77	26,84
Media		31
Desviación		± 6

Error: $\pm 19\%$ ***Tabla 34.** Cuantificación de la cafeína posterior a las simulaciones experimentales estáticas

Ensayo/ Simulación	Concentración de cafeína ± 6 (mg/L) en 1mL	Concentración de cafeína ± 6 (mg/L) en 1 mL	Concentración de cafeína ± 6 (mg/L) en 10mL	Concentración de cafeína ± 6 (mg/L) en 10mL	Media ± 6 (mg/L)
I/1	39	84	20	42	31
I/2	61	-	31	-	31
I/3	68	52	34	26	30
I/4	60	-	30	-	30
I/5	64	55	32	28	30
I/6	53	61	27	31	29
II/7	78	36	38	18	29
II/8	29	-	29	-	29
II/9	74	40	37	20	29
II/10	57	-	29	-	29
III/11	25	24	13	12	13
III/12	24	25	12	13	13
III/13	25	25	13	13	13
III/14	24	25	12	13	13
IV/15	31	30	16	15	16
IV/16	31	31	16	16	16
IV/17	28	24	14	12	13
IV/18	24	24	12	12	12
V/19	23	-	12	-	12
V/20	23	-	12	-	12
III/21	39	-	20	-	20

En la tabla anterior, la segunda y tercera columna corresponden a la concentración de cafeína obtenida a partir de 2 ml de agua de formación seguido de la extracción con diclorometano y posteriormente concentrada a un volumen de 1 mL. La cuarta y quinta columna corresponden a la concentración real de cafeína en los 10 mL de agua de formación que participaron en las simulaciones experimentales estáticas.

APENDICE B4. Cálculo modelo de los estadísticos utilizados

Tabla 35. Porcentaje de hidrocarburos saturados

Determinaciones	% Saturados
1	39,540
2	44,515
3	45,006
Sumatoria	129,06

$$\mathbf{Media} = \frac{\mathbf{Sumatoria}}{\mathbf{n^\circ de determinaciones}} = \frac{129,06}{3} = 43,02$$

$$\mathbf{Desviación\ estándar} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$
$$= \sqrt{\frac{18,290}{3-1}} = 3,024$$

APÉNDICE C

PRESENTACIÓN DE ESPECTROS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PRESENTES EN AL AGUA DE FORMACIÓN

En este apéndice se muestran los espectros de los compuestos orgánicos identificados en el agua de formación. Para cada componente se muestra en la parte superior el espectro de masas obtenido para cada pico cromatográfico, en el centro la comparación hecha por la biblioteca espectros de masas NIST, entre el espectro del compuesto problema y el espectro de masas de mayor coincidencia presente en la base de datos de la NIST11, y en la parte inferior el espectro de masas de componente indicado por la biblioteca con mayor coincidencia espectral.

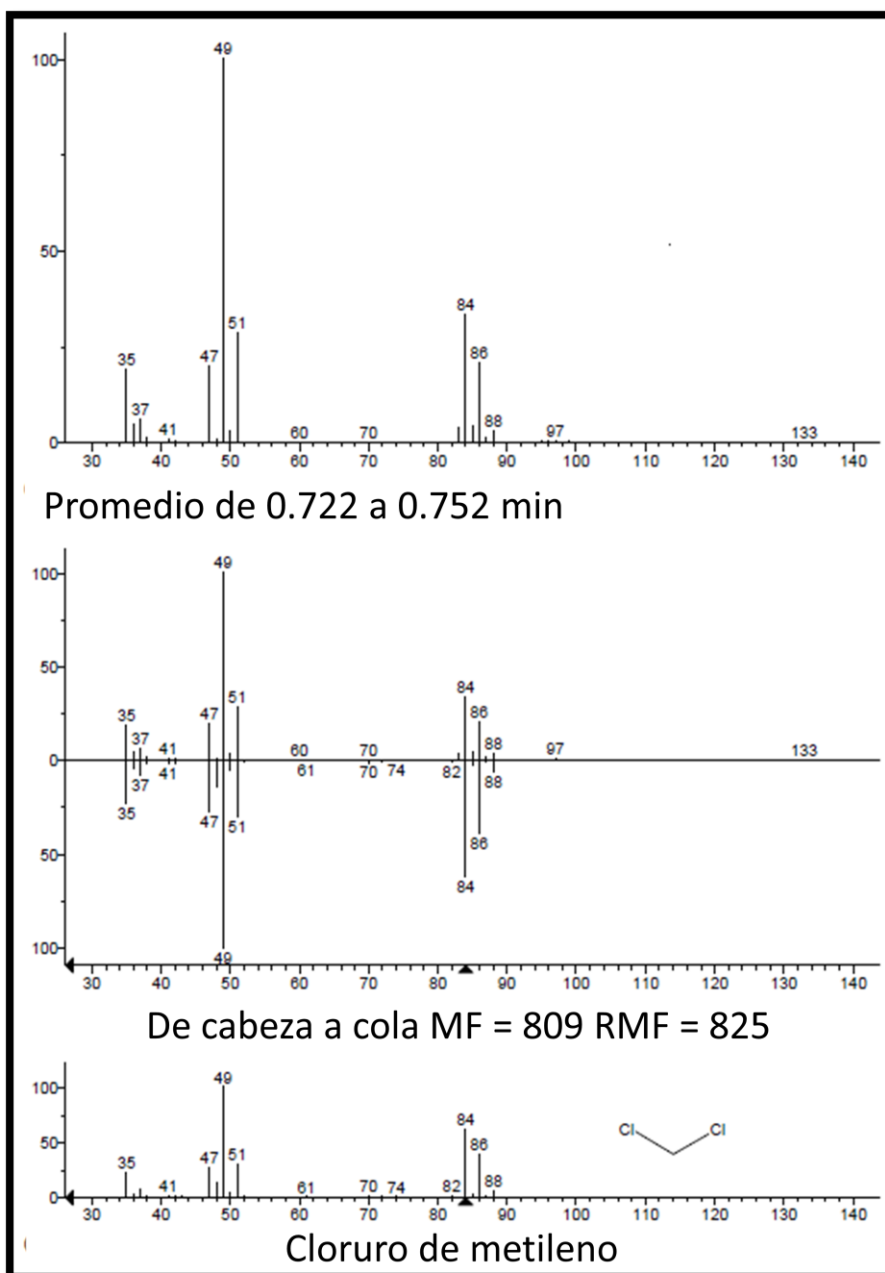


Figura 55. Espectro de masas del compuesto cloruro de metileno

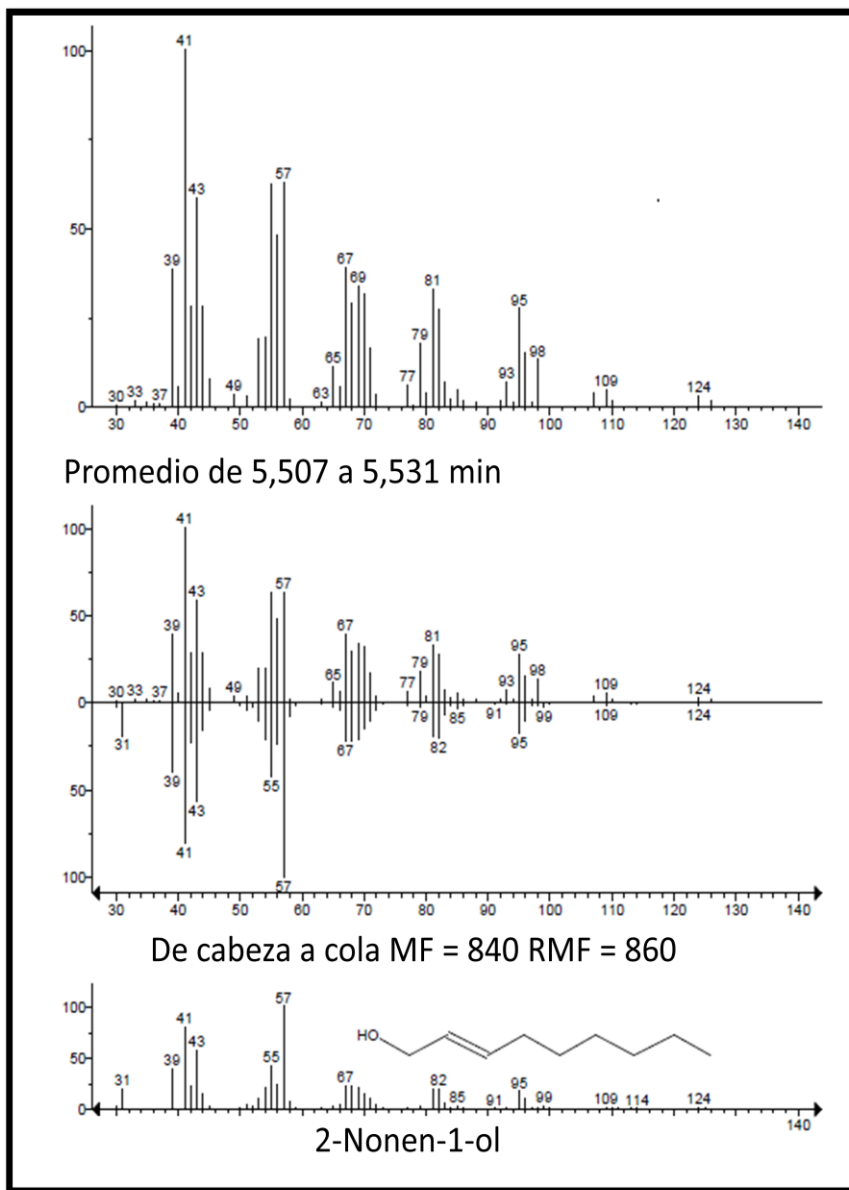


Figura 56. Espectro de masas del compuesto 2-Nonen-1-ol

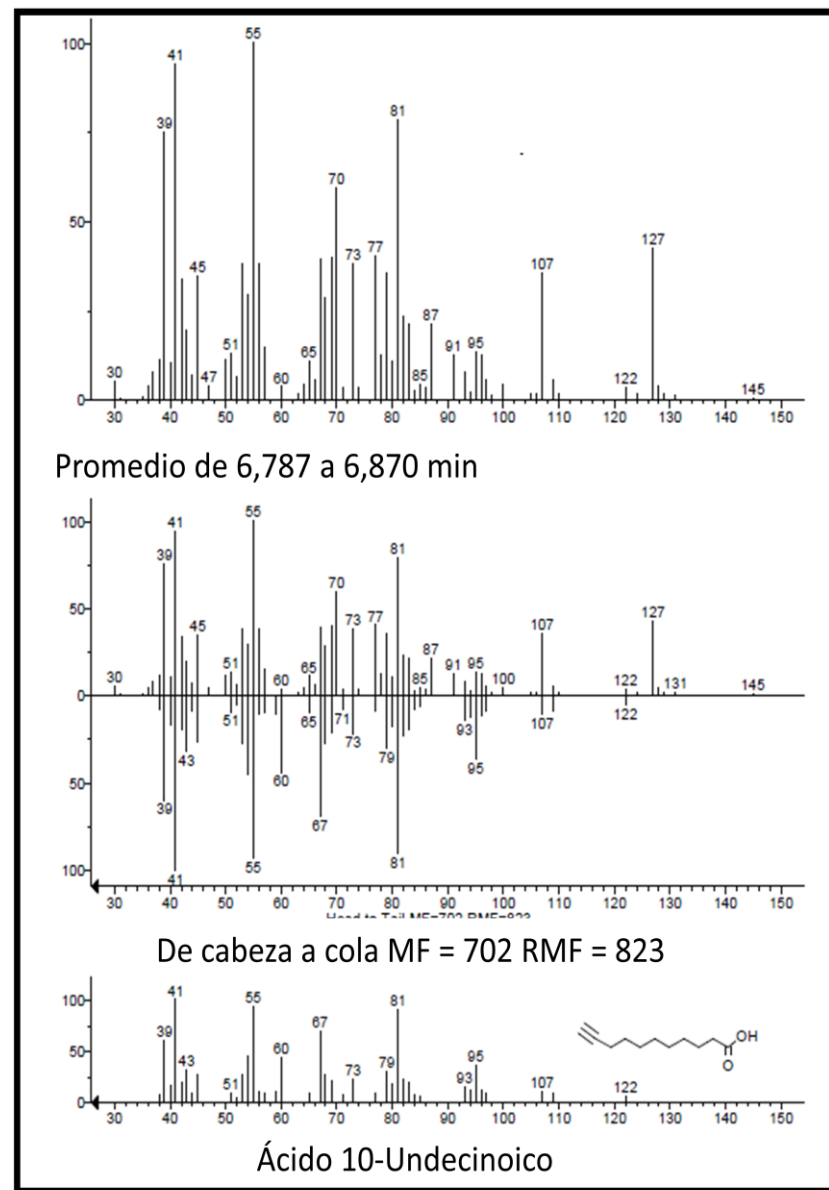


Figura 57. Espectro de masas del compuesto ácido 10-undecinoico

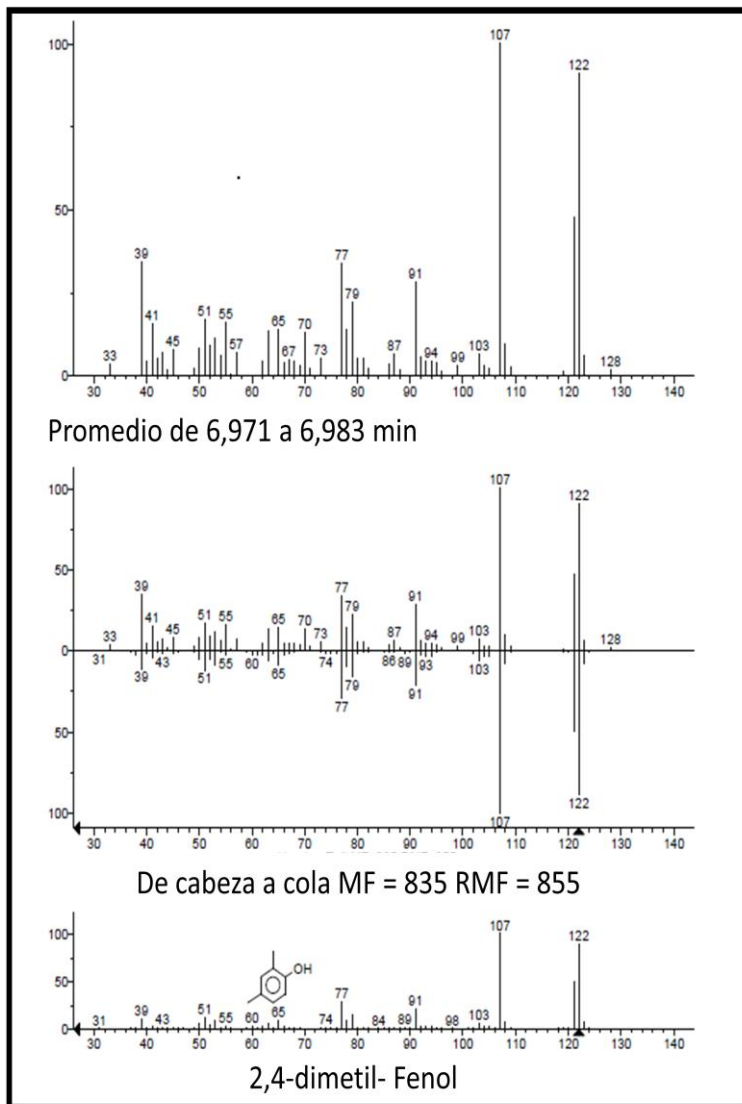


Figura 58. Espectro de masas del compuesto 2,4-dimetil-fenol

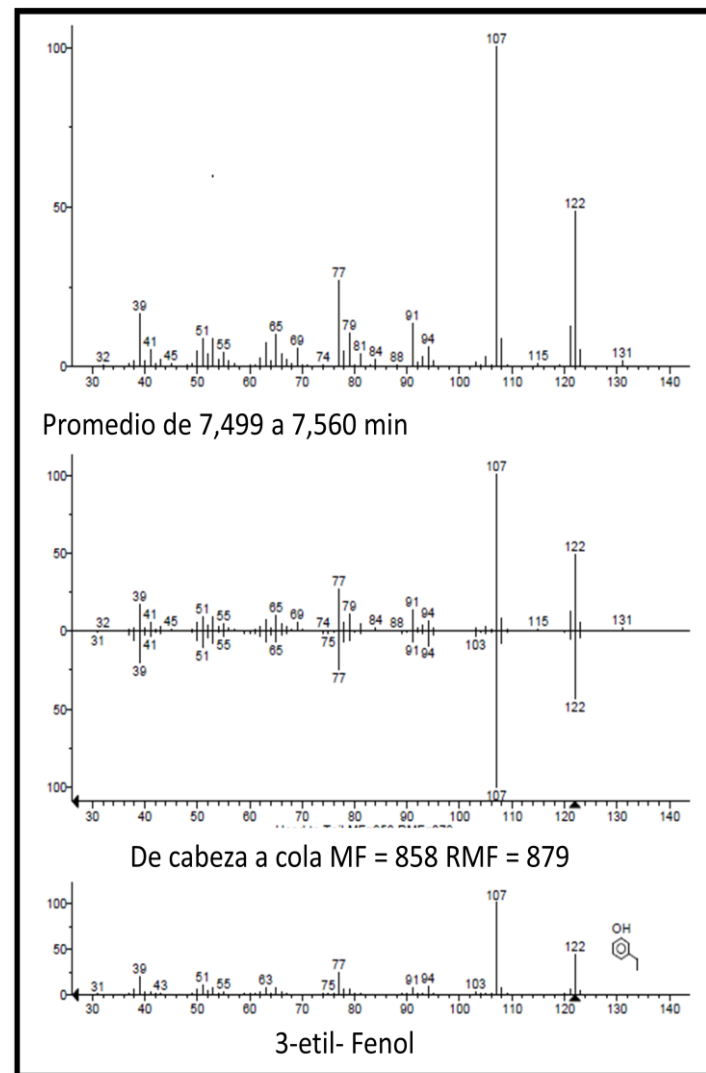


Figura 59. Espectro de masas del compuesto 3-etil-fenol

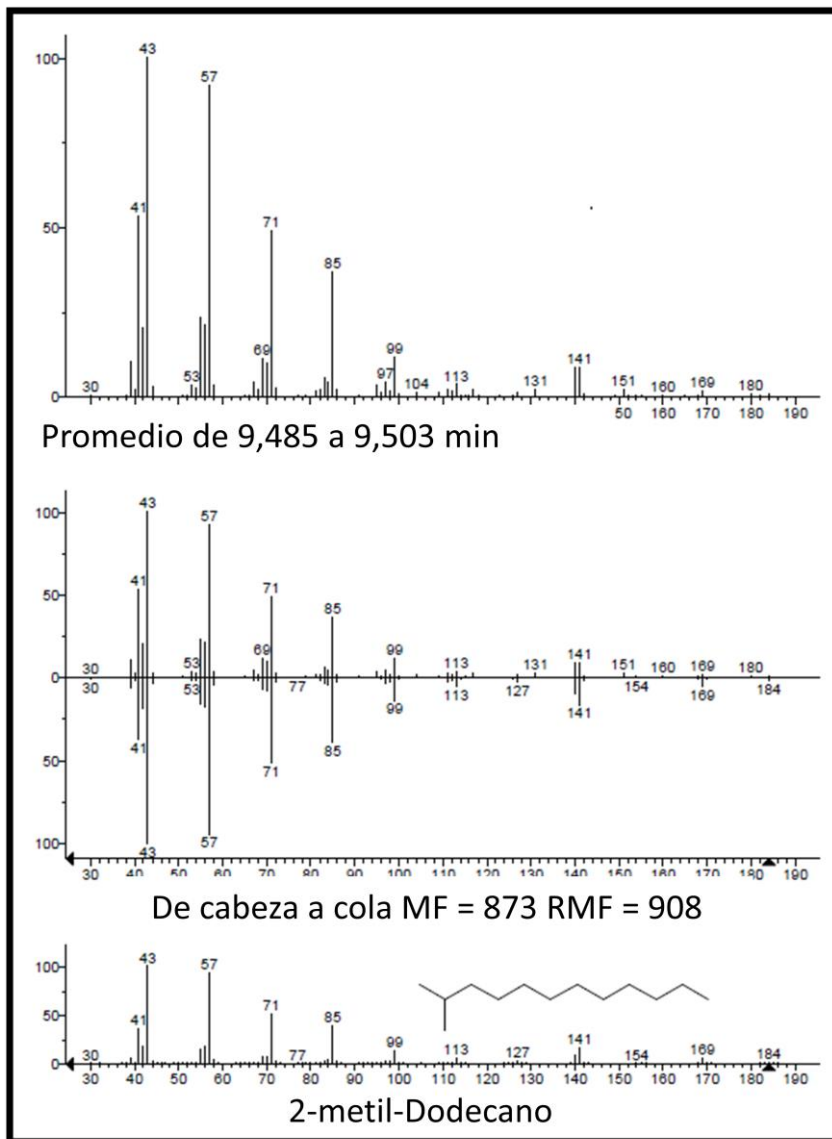
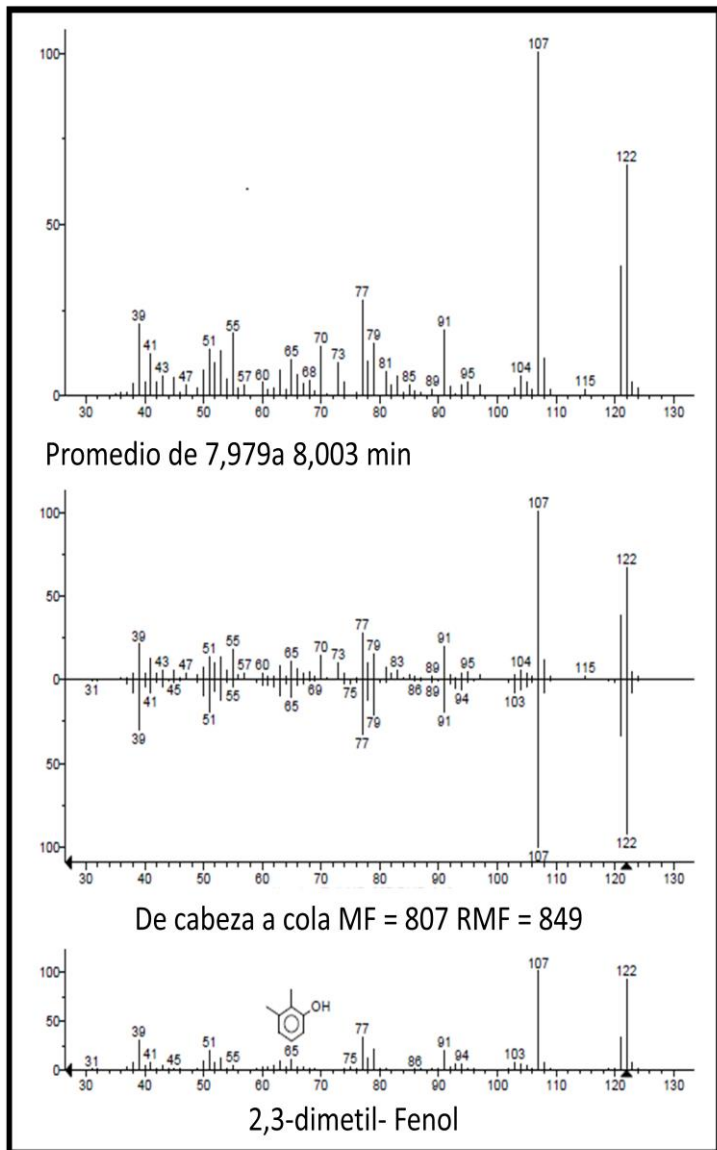


Figura 60. Espectro de masas del compuesto 2,3-dimetil-fenol

Figura 61. Espectro de masas del compuesto 2-metil-dodecano

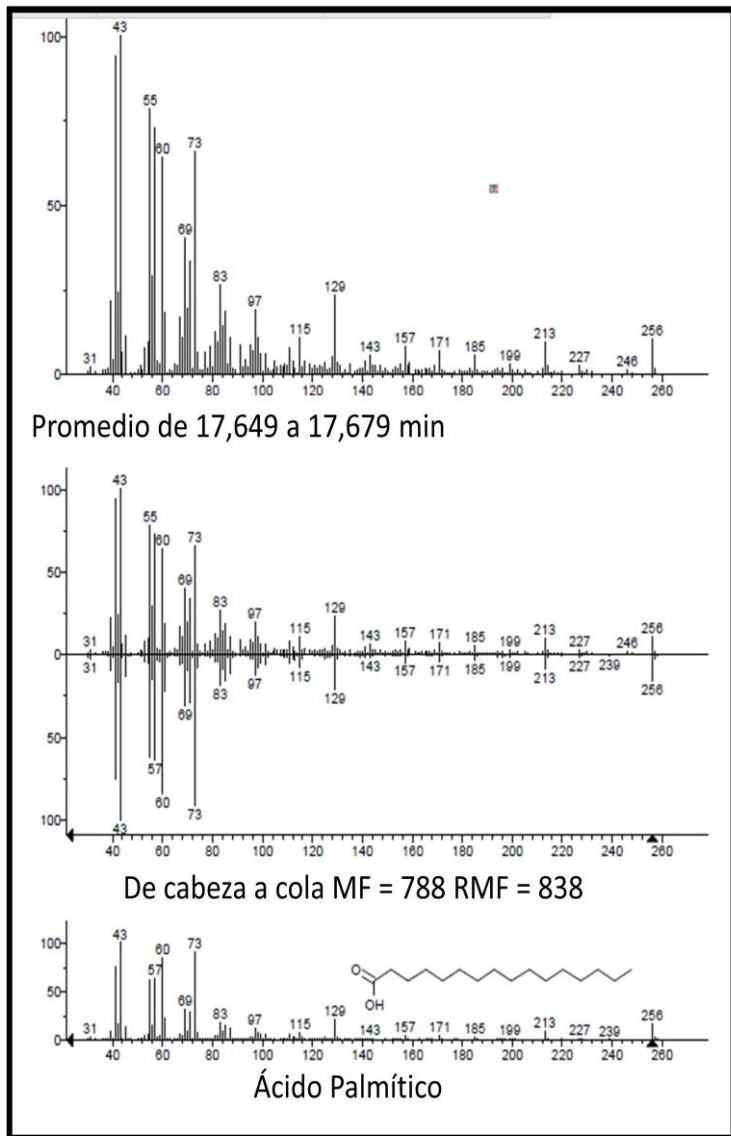


Figura 62. Espectro de masas del compuesto ácido palmítico

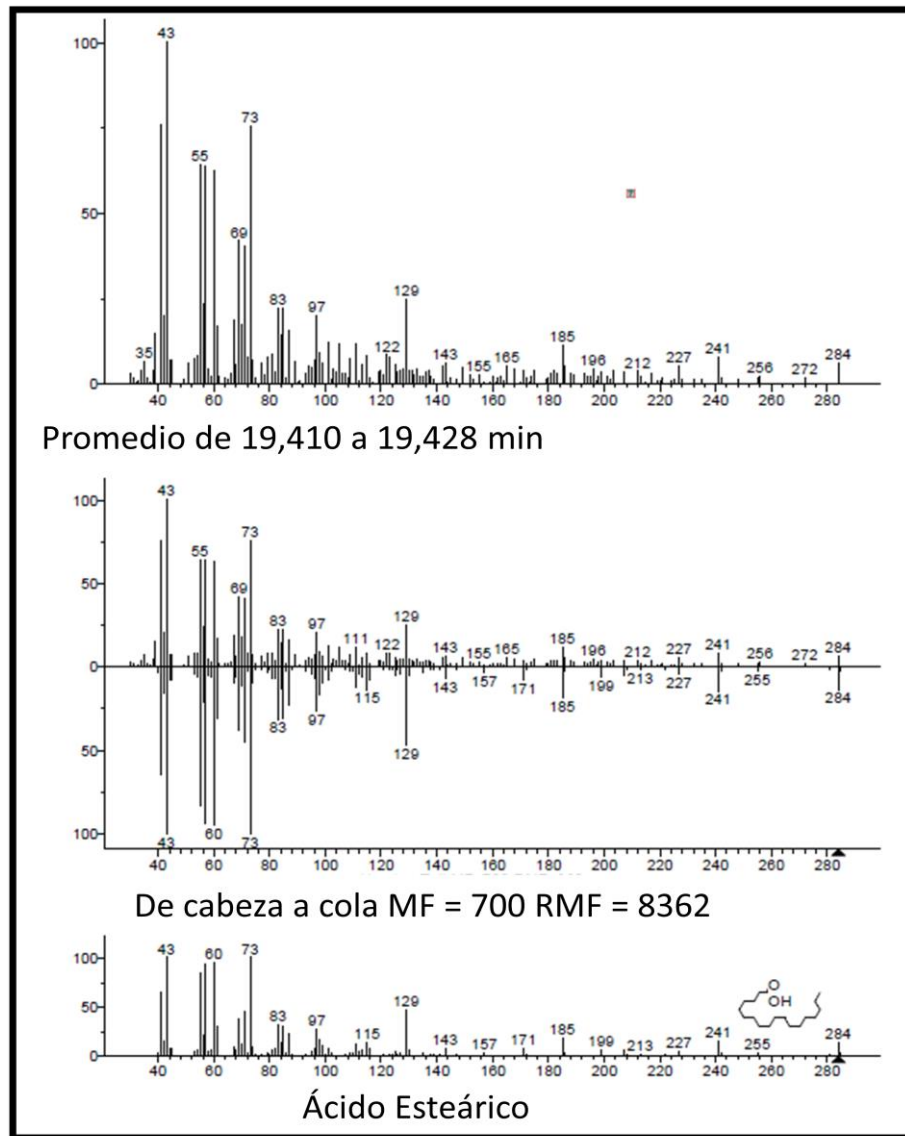


Figura 63. Espectro de masas del compuesto ácido estearico