

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PRODUCCIÓN DE BIONAFTA A PARTIR DE CRUDOS PESADOS BIOCONVERTIDOS CON BACTERIAS ESPECIALIZADAS**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por T.S.U. De Jesús M., Danyela C.  
Para optar al título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2009

Caracas, Noviembre 2009

Los abajo firmante, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U Danyela C., De Jesús M., titulado

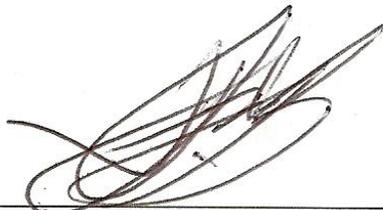
**“PRODUCCIÓN DE BIONAFTA A PARTIR DE CRUDOS PESADOS BIOCONVERTIDOS CON BACTERIAS ESPECIALIZADAS”**

Consideran que el mismo cumplen los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hace solidario con las ideas expuestas por los autores lo declaran APROBADO

  
Prof. Francisco Yáñez  
(Jurado)



  
Prof. Armando Vizcaya  
(Jurado)

  
Prof. José Córdova  
(Tutor Académico)

  
Gabriela Trebbau  
(Tutor Industrial)

**De Jesús M., Danyela C.**  
**PRODUCCIÓN DE BIONAFTA A PARTIR DE CRUDOS PESADOS**  
**BIOCONVERTIDOS CON BACTERIAS ESPECIALIZADAS**

**Tutor Académico: Prof. José Córdova. Tutor Industrial: MSC. Biología Gabriela TrebbauTesis. UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2009,71p.**

**Palabras Claves:** Bioconversión, Crudos pesados, Mejoramiento de crudo, material biológico.

**Resumen.** El objetivo de este Trabajo Especial de Grado fue estudiar el proceso de Bioconversión de crudos pesados en condiciones atmosféricas y en presencia de bacterias especializadas. En el proceso de bioconversión se busca aumentar el rendimiento de nafta contenida en los crudos pesados. Para esta investigación, se llevaron a cabo pruebas, utilizando emulsiones de crudo en agua de composiciones (O/W) 95/5, y diluida a una relación 50/50 con material biológico. Este material está compuesto de diversas especies de bacterias a un título de  $10^9$  UFC/ml y una cantidad determinada de nutrientes para las mismas. Se realizaron varios grupos de pruebas de diferentes cargas, para poder realizar un barrido en volúmenes, y determinar la carga óptima que proporciona la mayor cantidad de bionafta. Se obtuvieron mejores resultados de mejoramiento de crudo con la carga de 50g, aumentando las fracciones livianas. La bioconversión de crudos pesados con bacterias especializadas es un proceso ambientalmente amigable no genera desechos tóxicos y trabaja a condiciones de baja severidad, mostrando con esto que el proceso de bioconversión representa una alternativa factible como complemento para el mejoramiento de crudos aumentando su atractivo comercial, pudiendo además obtener corrientes secundarias de alto valor para su aprovechamiento en otros procesos. La bioconversión de crudos pesados con bacterias especializadas es más eficiente en crudos con un residuo de  $500^{\circ}\text{C}^+$  superior a 70%.

## *DEDICATORIA*

*A mi Dios  
A mis grandiosos padres y mis hermanos*

*Carolina.*

*A Dios por siempre guiarme por el camino correcto  
A mi madre y padre por darme la vida  
A mis hermanos, Miguel y Manuel  
A mi Prof. Armando.  
A mis amigos.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar a mi gran Dios por llevarme de la mano en cada día de mi vida, y en los momentos difíciles llevarme cargada por el camino correcto.*

*A mi madre y mi padre, Enequina y Fernando por darme la vida y brindarme su apoyo incondicional. También por todo el amor brindado a lo largo de toda mi vida, siempre han sido padres de mucha dedicación a sus hijos. Gracias a ustedes soy lo que soy. Aunque muy lejos estén siempre en cada minuto de mi vida están en mi corazón.*

*A mis hermanos Miguel y Manuel con quienes compartí momentos inolvidables del cual hoy recordamos con risas y sentimiento. Miguel, estás lejos pero mi corazón siempre está allí contigo. Los amo a los dos hermanitos siempre han sido mi dolor de cabeza.*

*A mi profesor Vizcaya, por su apoyo incondicional a lo largo de toda mi carrera, por estar allí en las buenas en las malas, mil gracias, siempre lo tendré en mi corazón.*

*A mi tutor, José Córdova, por darme la confianza y permitirme desarrollar este proyecto. Y estar el día a día apoyándome en el desarrollo del trabajo con mucha paciencia y dedicación.*

*A Carmelo Bolívar y el Grupo de Investigación del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica (CCPP) de la UCV, por el apoyo prestado.*

*A Clarimar Camacho por toda la ayuda el apoyo incondicional a lo largo de todo el proyecto.*

*A Gabriela Trebbau y la Empresa Servicios Biotecnológicos y Ambientales (SERBIOTAM), por el aporte realizado a este proyecto.*

*A mis amigos de camino (Prof. Leonardo Oropeza, Prof. Mary Luz Alonso, Prof. Wadou Bare, Prof. Luis Gracia, Prof. Humberto Kum, Prof. Jhonny, Juan Pestana, Ivett Alvarez, Dalía, Baudilio, Mónica Parada, Violeta, Rosángela Peroza, Maira Analuisa, Miguel Bogado y muchísimos más). Gracias a todos por todos estos años de amistad y por su apoyo a lo largo de ésta travesía, siempre los recordaré.*

*A mi gordo bello Ricardo Olejnik, sé que siempre me recordarás por hacerte pasar muchas penas en público, espero que añores las rosas y los chocolates del Día del amor y la amistad. Gracias amigo por los momentos compartidos espero que no te olvides de mí, te quiero mucho!!!*

*A mis vecinos Maritza y Esteban por el apoyo, la hermandad y solidaridad, después de la partida de mis padres, gracias por quererme como un miembro más de su familia, los adoro.*

*A mi grandes y mejores amigos, Maití y Romer, ya son muchísimos años compartiendo muchas alegrías y algunas tristezas, siempre han estado allí, y sé que siempre estarán mientras Dios lo permita. Gracias amigos por existir en mi vida.*

*Gracias a todos aquellos que directa o indirectamente estuvieron pendientes de mí en todo este camino, del cual aprendí, que después de la noche más oscura siempre sale el sol.*

*Carolina.*

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE TABLAS .....	XIII
CAPÍTULO I .....	1
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	1
I.1 INTRODUCCIÓN .....	1
I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	2
I.3 OBJETIVOS .....	3
I.3.1 OBJETIVO GENERAL .....	3
I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
CAPÍTULO II .....	4
MARCO TEÓRICO .....	4
II.1 DEFINICIONES .....	4
II.1.1 PARAFINAS .....	5
II.1.2 OLEFINAS .....	5
II.1.3 NAFTENOS .....	6
II.1.4 AROMÁTICOS .....	6
II.1.5 ASFALTENOS Y RESINAS .....	7
II.2 PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS .....	8
II.2.1 GRAVEDAD API .....	8
II.2.2 VISCOSIDAD .....	9
II.2.3 CONTENIDO DE AZUFRE: .....	9
II.2.4 CONTENIDO DE NITRÓGENO .....	10
II.2.5 CONTENIDO DE METALES .....	10
II.2.6 RESIDUO DE CARBÓN .....	10
II.3 FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO (FPO) .....	10
II.4 PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS .....	12
II.4.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS .....	12
II.4.1.1 VISCORREDUCCIÓN (VISBREAKING) .....	12
II.4.1.2 COQUIFICACIÓN (COKING): .....	13
II.4.1.3 CRAQUEO CATALÍTICO .....	13

II.4.1.4 PROCESOS CATALÍTICOS CON PRESENCIA DE HIDRÓGENO: .....	13
II.4.1.5 HIDROTRATAMIENTO (HDT): .....	13
II.5 OTROS PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS .....	14
II.5.1 HDH® (HIDROCONVERSIÓN, DESTILACIÓN, HIDROTRATAMIENTO): .....	14
II.5.2 METANOCONVERSIÓN:.....	14
II.5.3 AQUACONVERSIÓN .....	14
II.6 CONSIDERACIONES IMPORTANTES DE LAS EMULSIONES .....	15
DEFINICIÓN DE EMULSIÓN .....	15
II.7 COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES .....	16
II.7.1 TÉCNICA DE PRODUCCIÓN DE EMULSIONES:.....	16
II.7.2 ESTABILIDAD DE EMULSIONES .....	16
II.7.3 ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN .....	17
II.7.4 AGENTE EMULSIFICANTE .....	17
II.7.5 AGENTES DESEMULSIFICANTES .....	19
II.7.6 AGENTES ANTIESPUMANTES .....	19
II.8 FORMA Y ESTRUCTURAS DE LAS BACTERIAS .....	20
II.8.1 ENZIMAS .....	20
II.8.2 BACTERIAS .....	20
II.8.2.1 ESTRUCTURAS PERMANENTES.....	22
II.8.2.2 ESTRUCTURAS VARIABLES .....	22
II.8.2.3 TAMAÑO .....	22
II.8.2.4 FORMA .....	23
II.9 METABOLISMO Y CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA.....	24
II.9.1 FERMENTACIÓN.....	25
II.9.2 RESPIRACIÓN.....	25
II.10 CRECIMIENTO BACTERIANO .....	26
II.10.1 CRECIMIENTO CELULAR .....	26
II.10.2 CRECIMIENTO POBLACIONAL.....	26
II.10.3 TASA DE CRECIMIENTO (TC) .....	26

II.10.4 TIEMPO DE GENERACIÓN (TG):.....	26
II.10.5 CICLO DE CRECIMIENTO POBLACIONAL .....	26
II.10.5.1 FASE DE LATENCIA .....	27
II.10.5.2 FASE DE CRECIMIENTO LOGARÍTMICA .....	27
II.10.5.3 FASE ESTACIONARIA .....	27
II.10.5.4 FASE DE MUERTE O REGRESIÓN .....	27
II.11 FACTORES AMBIENTALES QUE REGULAN EL CRECIMIENTO.....	28
II.11.1 DISPONIBILIDAD DE AGUA.....	28
II.11.2 TEMPERATURA.....	28
II.11.3 pH .....	29
II.11.4 OXÍGENO .....	29
II.12 BIOTECNOLOGÍA DEL PETRÓLEO .....	29
II.13 ANTECEDENTES .....	30
CAPÍTULO III .....	31
METODOLOGÍA.....	31
III.1 ELABORACIÓN DE LA EMULSIÓN CATALÍTICA PARA BIOTRATAMIENTO.....	31
III.2 SEPARACIÓN DE LAS EMULSIONES .....	33
III.3 EXTRACCIÓN DE AGUAS MADRES Y DE LAVADO .....	34
III.4 DESHIDRATACIÓN .....	34
III.5 TRATAMIENTO TÉRMICO .....	35
III.6 MICRODESTILACIÓN .....	35
RESUMEN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN FORMA DE DIAGRAMA DE BLOQUES. ....	39
III.7 PLAN DE EXPERIENCIAS.....	39
CAPÍTULO IV .....	41
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	41
CAPÍTULO V.....	52
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	52
V.I CONCLUSIONES .....	52
V.II RECOMENDACIONES .....	54

BIBLIOGRAFÍA .....	55
--------------------	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. N° 1 Parafina. ....	5
Fig. N° 2 Olefina.....	6
Fig. N° 3 Nafteno.....	6
Fig. N° 4 Compuesto Aromático. ....	6
Fig. N° 5 Asfaltenos.....	7
Fig. N° 6 División de las cuatro regiones de la Faja Petrolífera del Orinoco en los bloques de producción (Petróleos de Venezuela S.A. 2005). ....	11
Fig. N° 7 Diagrama de la pared bacteriana, Gram positiva a la derecha y gran negativa a la izquierda' .....	21
Fig. N° 8 Morfología: 1 Cocos.2 Diplococo.3 Cocos en cadena.4 Cocos en racimos.5 Cocos en tretradas.6 Cocobacilos.7 Bacilos.8 Bacilos bordes redondeados.9 Bacilos bordes rectos.10 Bacilos fusiformes.11 Vidrios.12 Spinillum.13 Borrelia.14 Treponema.15 Leptospiras' .....	24
Fig. N° 9 Crecimiento y división bacteriana' .....	27
Fig. N° 10 Curva de crecimiento bacteriano' .....	27
Fig. N° 11 Montaje utilizado. ....	31
Fig. N° 12 Procedimiento de pesado, adición de bacterias y agitación. ....	32
Fig. N° 13 Separación de cargas y agitación. ....	33
Fig. N° 14 Rompimiento de emulsión. ....	33
Fig. N° 15 Recuperación, desalación, deshidratación y tratamiento térmico.....	34
Fig. N° 16 Sistema de microdestilación Quickfit ® utilizado.....	36
Fig. N° 17 Separación de cargas (50-50)g .....	36
Fig. N° 18 Adición bacterias esterilizadas y no esterilizadas (50-50)g .....	37
Fig. N° 19 Equipo de Análisis Termo Gravimétrico (TGA). Utilizado.....	37
Fig. N° 20 Equipo de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMNH). ....	38
Fig. N° 21. Separación de la fase oleosa de la acuosa (Emulsión rota).....	41
Fig. N° 22 Destilación simulada por análisis termogavimétrico del crudo Hamaca .....	42
Fig. N° 23 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD1 .....	43

Fig. N° 24 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD2 .....	44
Fig. N° 25 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD3 .....	45
Fig. N° 26 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD4 .....	46
Fig. N° 27 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD5 .....	47
Fig. N° 28 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CDJ2.....	48
Fig. N° 29 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMNH) de la Nafta Virgen.....	51

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Clasificación UNITAR para hidrocarburos.....	9
Tabla N° 2 Escala HLB y su aplicación.....	18
Tabla N° 3 Seres vivos.....	21
Tabla N° 4 Clasificación de las bacterias' .....	28
Tabla N° 5 Clasificación según el pH. ....	29
Tabla N° 6 Experiencias realizadas .....	39
Tabla N° 7 Producción de bionafta y otros cortes de las muestras de crudos biotratadas ...	49
Tabla N° 8.Porcentaje de cortes de las muestras del crudo bioconvertido. ....	50
Tabla N° 9 Porcentaje de azufre de muestras de crudos bioconvertidos. ....	50

# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### I.1 INTRODUCCIÓN

Las naftas son una mezcla de hidrocarburos que se encuentran refinados, parcialmente obtenidos en la parte superior de la torre de destilación atmosférica. Diferentes tipos de empresas y refinerías producen generalmente dos tipos de naftas: liviana y pesada, las cuales se diferencian por el rango de destilación. Las naftas después son utilizadas para la producción de diferentes tipos de gasolinas. Las naftas o gasolinas son altamente inflamables por lo cual su manejo y almacenamiento requieren cuidados especiales. Las naftas también son utilizadas en los espacios agrícolas como solventes, también tienen uso en la industria de pinturas y en la producción de solventes específicos.

La Bionafta es un nuevo combustible que se produce a través de la bioconversión de crudos pesados con microorganismos en condiciones aeróbicas.<sup>(1)</sup> Este nuevo proceso de bioconversión de crudos pesados a crudos livianos sintéticos, el cual utiliza microorganismos vivos como bacterias, hongos y/o sus enzimas es capaz de producir nuevos combustibles con propiedades ecológicas mejoradas, con relación a sus homólogos naturales o vírgenes (bionaftas vs nafta virgen). Además, el proceso opera a presiones y temperaturas ambientales lo cual le confiere un gran potencial comercial en el área de la biotecnología del petróleo.

Dependiendo de las propiedades físicas y químicas de la bionafta, como nuevo combustible más ecológico y ambientalmente más amigable, esta podría ir sustituyendo progresivamente las naftas vírgenes provenientes de crudos pesados, extra-pesados y bitúmenes.

En comparación con las tecnologías que se usan convencionalmente, la biotecnología aporta como tal las siguientes ventajas:

1. Reducción fundamental de los costes de inversión,
2. Reducción significativa de los costes de servicio (operacionales),
3. Reducción fundamental de la producción de residuos.

## **I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Como una manera de obtener productos de mayor valor agregado a partir del petróleo, la producción de naftas ha sido realizada en las refinerías del mundo durante mucho tiempo. Grandes avances tecnológicos se han desarrollado en los últimos años, llevando a un aumento considerable del rendimiento en la producción de las naftas. Así métodos térmicos y/o catalíticos han ido incrementado la producción de las naftas, según las diferentes necesidades del mercado. Este mejoramiento en dicha producción enfrenta, en los últimos años, el reto de sustituir los crudos livianos y medianos que cada día son más escasos, y que han sido los utilizados en el tratamiento de las refinerías. Es por ello que se ha incrementado la investigación en el área de conversión de crudos pesados y extra-pesados a sintéticos y livianos. Aunado a lo anterior, nuevas leyes de protección al ambiente han incentivado la producción limpia, a partir de los crudos a tratar, utilizando materiales catalíticos novedosos <sup>(1)(2)(3)(4)(5)</sup>. Surge así el tema de este Trabajo Especial de Grado, el cual consistió en determinar las mejores condiciones de producción de naftas a partir de crudos pesados y extra-pesados, en específico se utilizó el crudo HAMACA de la faja petrolífera del Orinoco, utilizando materiales biológicos como catalizadores. Igualmente se compararán estas condiciones con las condiciones de operación del método convencional térmico.

## **I.3 OBJETIVOS**

### **I.3.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar las condiciones óptimas de producción de bionaftas generadas a partir de crudos pesados tratados con biomateriales catalíticos novedosos y su comparación con el método convencional o térmico del crudo sin biotratar.

### **I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Definir la carga óptima del proceso haciendo un barrido o escalamiento de volúmenes de cargas de las mezclas de reacción con la intención de determinar los efectos de transferencia de masa y calor del sistema para lograr la mayor producción de bionafta generada a partir de crudos pesados tratados con biomateriales catalíticos novedosos.
- ✓ Destilar el Crudo Pesado para la obtención de la Nafta virgen.
- ✓ Destilar el Crudo Sintético para la obtención de la BioNafta.
- ✓ Caracterizar física y químicamente la bionafta producida del crudo pesado biotratado. (octanaje, contenido de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PIONA), Contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno, carbono e hidrógeno. (S, N, O, C, H)
- ✓ Caracterizar física y químicamente la nafta virgen del crudo pesado sin tratar. (Octanaje, contenido de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PIONA), Contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno, carbono e hidrógeno. (S, N, O, C, H)
- ✓ Comparar las propiedades físicas y químicas de ambas naftas. (BioNafta y Nafta Virgen).
- ✓ Comparar las ventajas y desventajas de procesos térmicos en función de procesos biocatalíticos, aplicados en crudos pesados.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

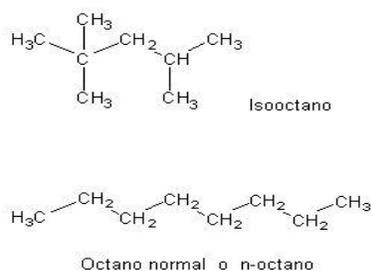
#### II.1 DEFINICIONES

El petróleo es un fluido aceitoso generalmente espeso, de coloración oscura y olor característico, el cual posee densidades que típicamente lo hacen más ligero que el agua. El mismo está constituido por una mezcla de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos naturales<sup>(8)</sup>. Se encuentra generalmente almacenado en yacimientos rocosos del interior de la corteza terrestre a diferentes profundidades, pudiéndose encontrar en un sitio a solo 15 metros de profundidad, como en otros a más de 1000 o 7000 metros. Se le llama yacimiento a cualquier acumulación considerable de algún material que puede ser de utilidad para el hombre, bien sea este sólido, caso de los minerales, o fluido, como el petróleo y el gas natural<sup>(8)</sup>. En la terminología petrolera, un yacimiento es un cuerpo rocoso subterráneo que tiene permeabilidad y porosidad suficientes para almacenar y transmitir fluidos<sup>(9)</sup>. Podría resumirse entonces que un yacimiento de petróleo es una formación rocosa subterránea, con características de permeabilidad y porosidad, en donde se encuentra una acumulación considerable de crudo y gases, tales que estos pueden ser almacenados y transmitidos hasta su extracción.

El crudo es una mezcla de miles de compuestos hidrocarbonados, desde el más pequeño, metano, con sólo un átomo de carbono, hasta más grandes con 300 y más átomos de carbono<sup>(11)</sup>; los cuales, salvo los de bajo punto de ebullición, los que poseen siete o menos átomos de carbono, son imposibles de separar como compuestos puros. Sin embargo, en un crudo se pueden distinguir a los hidrocarburos por tipos; estos agrupan a varios compuestos que poseen semejanza en sus propiedades físicas y químicas debido a sus similares estructuras moleculares. Se clasifican estas familias o tipos, de hidrocarburos, en: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos<sup>(12)</sup>.

**II.1.1 PARAFINAS:** Presentan la fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ . En este tipo de hidrocarburos, los átomos de carbono están unidos entre sí por enlaces simples, y el resto de los enlaces son saturados con átomos de hidrógeno. (Fig. N° 1)

Las moléculas de parafinas pueden ir desde las más simples, metano, etano y propano, con uno, dos y tres átomos de carbono respectivamente, hasta moléculas con un número de átomos de carbono realmente grande. Las estructuras de las parafinas pueden ser tanto lineales como ramificadas, esto hace que puedan existir moléculas con el mismo número de átomos, pero diferente estructura, esto sólo para hidrocarburos con más de tres átomos de carbono. Estas moléculas de diferentes estructuras con igual número de átomos se llaman isómeros, y pueden presentar propiedades muy diferentes, por ejemplo, el octanaje del n-octano es 17, mientras que el del iso-octano es 100.<sup>(12)</sup>



**Fig. N° 1** Parafina.

**II.1.2 OLEFINAS:** Presentan la fórmula general  $C_nH_{2n}$ . Este tipo de hidrocarburos no se encuentra de manera natural en crudos, pero se forman en los diferentes procesos en los que se involucra el mismo. Poseen estructuras moleculares similares a las parafinas, con la excepción de que al menos un par de carbonos están unidos por un enlace doble. (Fig. N°2) De manera general, los hidrocarburos de tipo olefínico no son deseados en los productos destilados, ya que los dobles enlaces son reactivos y más fácilmente oxidables y polimerizables. Sin embargo, en gasolinas, algunas olefinas son deseadas, ya que poseen un octanaje mayor con respecto a la correspondiente parafina con igual número de átomos de carbono; mientras otras son indeseadas ya que, a pesar de su mayor octanaje, poseen una alta reactividad con compuestos en la atmósfera, lo que genera contaminantes.<sup>(12)</sup>

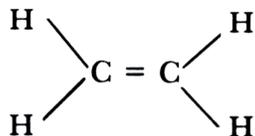


Fig. N° 2 Olefina.

**II.1.3 NAFTENOS:** Son hidrocarburos cíclicos, donde los átomos de carbono están unidos entre sí por enlaces simples, y el resto de los enlaces son saturados por átomos de hidrógeno, por lo que son llamados también cicloparafinas. Pueden existir naftenos simples, como el ciclopentano (Fig.N°3) y el ciclohexano, o también moléculas formadas por varios ciclos conjugados; además, en lugar de algún hidrógeno, enlazado a uno o más carbonos del ciclo puede existir una cadena parafínica.<sup>(12)</sup>

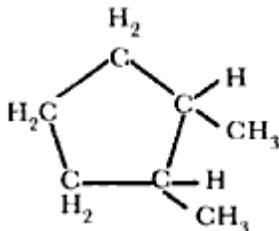


Fig. N° 3 Nafteno.

**II.1.4 AROMÁTICOS:** Son hidrocarburos cíclicos de propiedades físicas y químicas muy diferentes a los otros tipos de hidrocarburos, donde su molécula base es el benceno, anillo de seis átomos de carbono con tres enlaces dobles conjugados (Fig.N°4). Existen compuestos aromáticos sencillos, que consisten en un anillo bencénico, que pudiese tener como sustituyente de uno o varios átomos de hidrógeno una cadena parafínica; y aromáticos complejos, que consisten en varios anillos bencénicos unidos.<sup>(12)</sup>

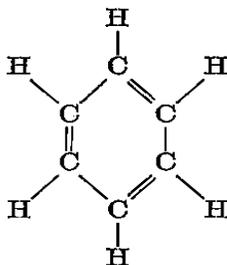


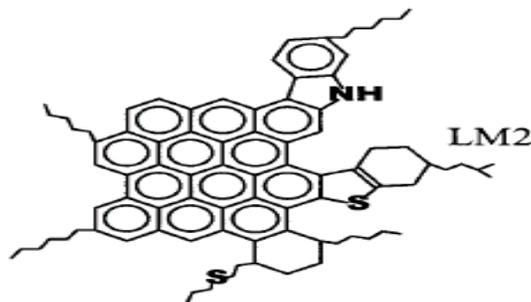
Fig. N° 4 Compuesto Aromático.

**II.1.5 ASFALTENOS Y RESINAS:** En el caso de fracciones pesadas de crudos no hay capacidad para aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes; dada esta imposibilidad, se separan las fracciones más pesadas en diferentes clases, generando definiciones puramente operativas, y no en términos de estructuras bien determinadas. Estas fracciones son los asfáltenos y las resinas.<sup>(13)</sup>

Se denominan asfáltenos a los compuestos formados por una agregación de láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas (Fig. N°5). Se puede representar su estructura como láminas de aromáticos apiladas, unidas entre sí por los electrones  $\pi$  de los enlaces dobles de los anillos bencénicos. Son sólidos de color negro brillante, su peso molecular varía desde 1000 a 3000, y tienden a contener gran cantidad de heteroátomos.<sup>(13)</sup>

Las resinas son compuestos más pequeños que los asfáltenos, de peso molecular entre 500 y 1000, son igualmente de carácter fuertemente aromático y con alto contenido de heteroátomos como Nitrógeno (N), Oxígeno (O), Azufre (S), y a veces Níquel (Ni) y Vanadio (V). Se presume que se encuentran rodeando a los asfáltenos haciendo que estos permanezcan en forma de suspensión coloidal en el crudo.<sup>(13)</sup>

Generalmente se habla de PONA, contenido de Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos, en productos ya terminados del proceso de refinación, mientras para la composición de crudos se habla de SARA, contenidos de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos.



**Fig. N° 5** Asfaltenos.

## II.2 PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS

Según la cantidad de cada uno de los tipos de hidrocarburos en un crudo, este posee determinadas características, las cuales determinan los procesos a los cuales debe ser sometido el mismo para su máximo aprovechamiento, así como los diferentes cortes o fracciones que se pueden extraer de él. Entonces, es de importancia reconocer que tipo de hidrocarburos forman un determinado crudo. Existe una serie de propiedades que sirven para identificar el tipo de crudo, lo cual, como se mencionó, es de mucha importancia para todo el proceso de producción y refinación. Las principales propiedades utilizadas para identificar un crudo son:

**II.2.1 GRAVEDAD API:** La densidad y la gravedad específica de un crudo son las propiedades que encuentran mayor uso en la industria como evaluación preliminar para caracterizar un crudo. La densidad se define como la masa por unidad de volumen de un material a una temperatura específica y tiene dimensiones de gramo por centímetro cúbico. Por otra parte la gravedad específica es el cociente de la masa de un volumen de sustancia entre la masa del mismo volumen de agua a una temperatura, a la cual la muestra y el agua son medidas. La temperatura estándar para la medición de la gravedad específica en la industrial del petróleo por convención es 15,6 °C (60 °F).<sup>(14)</sup>

La gravedad API es la forma en que se expresa la densidad del crudo, relacionada a la gravedad específica del mismo. Un incremento en la gravedad API representa una disminución de la gravedad específica, y viceversa. La misma se calcula de la siguiente manera:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{g. específica} - 131.5 \quad (1)$$

La relación entre la gravedad específica y la gravedad API fue ya presentada en la ecuación (1). La gravedad específica del petróleo usualmente se encuentra en rangos desde alrededor de 0,8 (45,3 °API) para crudos livianos, hasta 1,0 (10 °API) para crudos pesados, llegando en casos extremos, como el caso de la Faja Petrolífera del Orinoco y de las Arenas Bituminosas de Athabasca, hasta 6 °API.<sup>(14)</sup>

Esta propiedad no varía de manera lineal, por tanto, no puede ser promediada. Por ejemplo, cuando son mezclados un galón de crudo 30 °API con otro galón de 40 °API no se generan 2 galones de crudo 35 °API. Por su parte, la gravedad específica si es una propiedad que puede ser promediada.

Este es una de las propiedades más importantes al momento de caracterizar y evaluar un crudo. Según la gravedad °API de un crudo (ver Tabla N°1) este posee una distinción como liviano, mediano, pesado o extrapesado.

**Tabla N° 1 Clasificación UNITAR para hidrocarburos.<sup>(15)</sup>**

<b>Gravedad API</b>	<b>Tipo de Crudo</b>
<b>°API&gt;30</b>	<b>Liviano</b>
<b>20&lt;°API&lt;30</b>	<b>Mediano</b>
<b>10&lt;°API&lt;20</b>	<b>Pesado</b>
<b>°API&lt;10</b>	<b>Extrapesado</b>

**II.2.2 VISCOSIDAD:** Viscosidad, propiedad de un fluido que tiende a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza. Los fluidos de alta viscosidad presentan una cierta resistencia a fluir; los fluidos de baja viscosidad fluyen con facilidad. La fuerza con la que una capa de fluido en movimiento arrastra consigo a las capas adyacentes de fluido determina su viscosidad, que se mide con un recipiente (viscosímetro) que tiene un orificio de tamaño conocido en el fondo. La velocidad con la que el fluido sale por el orificio es una medida de su viscosidad.

Es una propiedad que mide la resistencia a fluir del crudo. Es fuertemente dependiente de la temperatura, por lo que para caracterización del crudo se utilizan valores de esta propiedad a temperaturas estándar, generalmente 37,8 °C (100 °F), 54,4 °C (130 °F) ó 98,9 °C (210 °F).<sup>(16)</sup>

**II.2.3 CONTENIDO DE AZUFRE:** Junto a la gravedad °API es una de las propiedades que tiene más influencia en la valorización de un crudo. Se expresa como porcentaje en peso de azufre en el crudo, y varía generalmente desde menos de 0,1 a más de 5%. Mientras mayor es el contenido de azufre en un crudo, este requiere de procesos de tratamiento más extensivos, lo que hace que este tipo de crudos sean menos atractivos y

requieran procesos adicionales de tratamiento para su utilización como materia en obtención de combustibles.<sup>(12)</sup>

**II.2.4 CONTENIDO DE NITRÓGENO:** Se expresa como el porcentaje en peso de nitrógeno en el crudo. Contenidos altos de nitrógeno en un crudo disminuyen la valorización del mismo, ya que los compuestos orgánicos nitrogenados causan envenenamiento de los catalizadores usados en los diferentes procesos. Crudos con contenido de nitrógeno mayor a 0,25% requieren de tratamientos extensivos para la eliminación del mismo.<sup>(12)</sup>

**II.2.5 CONTENIDO DE METALES:** El contenido de metales de un crudo puede ir desde unas cuantas partes por millón hasta 1000 ppm y, a pesar de sus relativamente bajas concentraciones, son de considerable importancia. Pequeñas cantidades de algunos de estos metales (Níquel, Vanadio y Hierro) pueden afectar severamente las actividades de los catalizadores, resultando en daños al proceso, y obteniéndose productos de bajo valor comercial.<sup>(12)</sup>

**II.2.6 RESIDUO DE CARBÓN:** Se determina por destilación hasta formación de coque, en ausencia de aire. El residuo de carbón es relacionado a un aproximado contenido de asfalto en el crudo y a la cantidad de la fracción de aceite lubricante que puede ser recuperada del mismo. Se expresa como porcentaje de carbón residual, y mientras este sea más bajo, generalmente, el crudo posee más valor.<sup>(12)</sup>

### **II.3 FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO (FPO)**

La Faja Petrolífera del Orinoco es el territorio que ocupa la franja meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, al sur de los Estados, Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, paralela al curso del río Orinoco. Abarca una extensión de 600 Km. de este a oeste y 70 Km. en dirección Norte Sur, con un área aproximada de 55.314 Km<sup>2</sup>.

La exploración de la Faja Petrolífera del Orinoco comenzó en el año 1935 con la perforación del pozo “La Canoa -1X” ubicado cercano al caserío rural de La Canoa en el



mucho el manejo de este tipo de crudos. Por eso, antes de los desarrollos tecnológicos de las últimas décadas, la explotación del crudo de la Faja era considerada por muchos imposible, dado que estaba muy lejos de ser un negocio rentable. Pero, los avances tecnológicos permitieron reducir considerablemente los costos de extracción, así como aminorar el impacto ambiental de esta actividad. También fue desarrollada una tecnología que permitía la calidad del crudo. Así, a medida que avanzaba la tecnología, la explotación del petróleo de la Faja se fue transformando en una realidad.

## **II.4 PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS**

Mejoramiento es un proceso que tiene por finalidad convertir un crudo pesado o extrapesado o un material como bitumen, arenas bituminosas, carbón en un crudo sintético o mejorado, con características similares a las de un crudo convencional, ya sea para ser transportado de manera efectiva y a bajo costo, para su venta, o para ser refinado directamente generando productos de alto valor comercial.<sup>(12)</sup>

**II.4.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS:** Son aquellos procesos donde se logra mejoramiento del crudo sólo por acción de elevadas temperaturas.

**II.4.1.1 VISCORREDUCCIÓN (VISBREAKING):** Es un proceso de craqueo térmico relativamente moderado para fases líquidas, usado para convertir crudos pesados de alta viscosidad en fracciones de menor viscosidad que pueden ser usados como aceites combustibles pesados.

Largas cadenas parafínicas que se encuentran unidas a anillos aromáticos son las causantes de altas viscosidades en los residuos con base parafínica. La reducción de viscosidad se lleva a cabo para optimizar el rompimiento de esas largas cadenas y su subsecuente craqueo a moléculas más pequeñas con menores viscosidades. La severidad del craqueo se ve limitada, debido a que si es muy fuerte, los productos resultantes se hacen inestables y pueden polimerizar en almacenaje. El objetivo es, entonces, reducir la viscosidad tanto como sea posible, sin afectar la estabilidad de los aceites combustibles pesados.<sup>(12)</sup>

**II.4.1.2 COQUIFICACIÓN (COKING):** La coquificación, desde el punto de vista de una reacción química, se puede considerar como un craqueo térmico severo en el cual uno de los productos finales es el carbón.

Las unidades de coquificación convierten productos pesados en carbón sólido y productos hidrocarburos de menor punto de ebullición los cuales están disponibles para ser alimentados a otras unidades de la refinería, de manera de convertirlos en combustibles para el transporte de mayor valor agregado.<sup>(12)</sup>

**II.4.1.3 CRAQUEO CATALÍTICO:** El craqueo catalítico es el proceso más importante y el más utilizado en las refinerías para convertir aceites pesados en gasolinas y productos más livianos de mayor valor comercial. En un principio el craqueo se realizó térmicamente pero el proceso catalítico lo ha reemplazado ya que más gasolina y menos aceites combustibles pesados son producidos.

En la actualidad el craqueo catalítico se lleva cabo bien sea en un lecho de catalizador fijo o en uno fluidizado. La diferencia más importante entre estos procesos está relacionada con la localización y control de la reacción de craqueo.<sup>(12)</sup>

**II.4.1.4 PROCESOS CATALÍTICOS CON PRESENCIA DE HIDRÓGENO:** La hidrogenación es uno de los procesos catalíticos más usados en la refinación del petróleo. En los últimos años se ha incrementado su uso, debido principalmente a la posibilidad de tener subproductos hidrogenados a bajo costo y grandes cantidades y a la cada vez más urgente necesidad de limitar concentraciones elevadas de compuestos de azufre y aromáticos en combustibles de motor. Los procesos más conocidos de la hidrogenación son:

**II.4.1.5 HIDROTRATAMIENTO (HDT):** Se refiere como un proceso de una relativa operación moderada cuyo principal objetivo es saturar las olefinas y/o reducir el contenido de azufre y/o nitrógeno de la alimentación al proceso.<sup>(12)</sup>

**HIDROCRAQUEO (HCK):** Se refiere a aquellos procesos cuyo principal propósito es reducir el rango de los puntos de ebullición y en el cual la mayoría de las alimentaciones al proceso se convierten a productos con puntos de ebullición menores a los de la alimentación.<sup>(12)</sup>

## **II.5 OTROS PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS**

**II.5.1 HDH® (HIDROCONVERSIÓN, DESTILACIÓN, HIDROTRATAMIENTO):** Es un proceso de hidroconversión profunda de residuos de vacío 500 °C + consiste en un tratamiento para mejoramiento de crudos pesados (< 20 °API), caracterizados por alto contenido de metales, no menos de 200 ppm, Azufre, más de 2%, Carbón Conradson, más de 8%, y elevado contenido de asfaltenos, como los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco y las arenas de Athabasca, los cuales por su viscosidad y densidad dificultan su transporte, y sus características hacen imposible su procesamiento en refinerías convencionales.<sup>(22)</sup>

**II.5.2 METANOCONVERSIÓN:** Después de largas investigaciones han sido desarrolladas con el fin de utilizar metano como fuente de Hidrógeno para el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, fundamentados en que la fuerza del enlace C-H en el metano es aproximadamente igual a la fuerza del enlace en el Hidrógeno (104 Kcal/mol), y en vista de la mayor disponibilidad y bajo costo del metano, comparado con el Hidrógeno, <sup>(20)(21)</sup> reportaron un estudio en donde se logró el mejoramiento de un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco en ausencia de catalizadores, utilizando metano y agua como aditivos<sup>(20)</sup>.

**II.5.3 AQUACONVERSIÓN®:** Aquaconversión® es un proceso para el mejoramiento de un crudo pesado, extra-pesado o bitúmen a través de la adición de un biocatalizador en el flujo del hidrocarburo, que incluye los pasos de:

- A) Proveer una emulsión catalítica que comprende una emulsión de agua en aceite conteniendo un primer metal alcalino y un segundo metal seleccionado desde el grupo VIII de los metales no nobles, metales alcalinotérreos o una mezcla de estos.
- B) Mezclar la emulsión catalítica con una alimentación de hidrocarburos para proveer una mezcla de reacción; y
- C) Someter la mezcla de reacción a condiciones de conversión del vapor para proveer

un hidrocarburo mejorado.

La tecnología de Aquaconversion® se podría considerar un proceso de “Visbreaking Catalítico” el cual opera a temperaturas de 400-430°C y presiones de 100 a 200 psi en la presencia de vapor de agua.

Este nuevo sistema catalítico permite la transferencia de hidrogeno desde el agua hacia el residuo cuando opera a condiciones normalmente usadas por el proceso “Visbreaking” sin alterar la estabilidad del residuo.

De este modo se aumenta la gravedad API del crudo al igual que su valor comercial y por otro se disminuye su viscosidad hasta el punto en que hace innecesario su mezcla con un diluyente o petróleo de gravedad API alto para hacer posible su transporte a través de tuberías.<sup>(2)</sup>

## **II.6 CONSIDERACIONES IMPORTANTES DE LAS EMULSIONES**

### **DEFINICIÓN DE EMULSIÓN**

Una emulsión es un sistema heterogéneo, que está formado como mínimo de un líquido inmisible, íntimamente disperso en otro en forma de gotas, cuyos diámetros en general, exceden de 0.1  $\mu\text{m}$ . Tal sistema posee una estabilidad mínima, la cual puede ser aumentada por aditivos tales como productos tensoactivos, sólidos finamente divididos y otros.<sup>(6)</sup>

Se distinguen principalmente dos tipos de emulsiones a base de petróleo, según el tipo del líquido que forme la fase continua:

1. Aceite en agua (O / W), para gotas de aceite dispersas en agua.
2. Agua en aceite (W / O), para gotas de agua dispersas en aceite.

Generalmente es necesario un agente emulsificante para reducir la tensión interfacial y para incrementar el área interfacial con un mínimo de energía mecánica involucrada; del mismo modo, se puede requerir para la formación de una capa protectora en las superficies de las gotas, que actúa previniendo la coalescencia; ejerciendo una acción estabilizante.

Las propiedades de una emulsión dependen de su composición y de su modo de preparación, que son aspectos importantes para la estabilidad del sistema. La naturaleza física de una emulsión puede ser determinada por métodos tales como: textura, teñido,

fluorescencia, conductividad eléctrica, movimiento Browniano, propiedades ópticas (turbidez y espectro Tyndall), y tensión superficial e interfacial.

Además es importante la concentración de cada uno de sus constituyentes, el tamaño de partícula (que presenta mayor o menor grado de dispersión) y la reología del sistema. La distribución del tamaño de gota tiene una influencia significativa sobre la viscosidad, siendo esta mayor cuando el tamaño de gota sea menor y cuando se presente una menor dispersión.

## **II.7 COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES**

**II.7.1 TÉCNICA DE PRODUCCIÓN DE EMULSIONES:** Para obtener gotas de menor tamaño la agitación es de vital importancia, lo mismo que la técnica para agregar el agente emulsificante; en el método clásico de preparación de emulsiones el agente emulsificante es disuelto en la fase en la cual es más soluble, después de lo cual se agrega la segunda fase; para posteriormente agitar vigorosamente la mezcla completa.

Un método que requiere menor cantidad de energía mecánica usa una inversión de fases. Por ejemplo, si se desea una emulsión W/O; se prepara primero una emulsión O/W por el suministro de energía mecánica, y el contenido de aceite es progresivamente aumentado; hasta una fracción en volumen por encima de 60 - 70%, la emulsión es repentinamente invertida y produce una emulsión W/O de menor tamaño de gotas de agua que las gotas de aceite en la emulsión original O/W.

**II.7.2 ESTABILIDAD DE EMULSIONES:** Los encuentros entre partículas en una dispersión pueden ocurrir frecuentemente debido al movimiento browniano, sedimentación, o agitación; en estos casos la estabilidad de la dispersión depende de la interacción de las partículas mientras suceden estos encuentros.

Las emulsiones pueden presentar inestabilidad de tres formas: por formación de nata, por inversión y por rotura (desemulsificación); fenómenos que pueden estudiarse por separado.

El término formación de nata viene de la conocida separación de la crema que se presenta en los productos lácteos, es lo opuesto a la sedimentación y resulta de una diferencia de densidad entre las dos fases líquidas, estando directamente relacionado con el tamaño de gota.

Otro tipo de inestabilidad de la emulsión se refiere al cambio con respecto al tipo (inversión); es decir, la emulsión puede cambiar de repente de O/W a W/O y viceversa. Proceso que no es siempre exactamente reversible ya que se puede presentar histéresis.

Por último se encuentra la desemulsificación o rotura de la emulsión, que va frecuentemente acompañada de formación de nata o inversión, y algunas otras importantes consideraciones como coagulación y coalescencia.

La coagulación de la fase dispersa tiene lugar en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, la agregación, dos o más gotas se agrupan, tocándose únicamente en ciertos puntos, y sin ningún cambio virtual en el área superficial total. La agregación algunas veces es referida como floculación o coagulación.

En la segunda etapa, llamada coalescencia, cada agregado se combina para formar una gota simple con un área total reducida. Este es un proceso irreversible que lleva a una disminución en el número de gotas de aceite y finalmente a la desemulsificación completa.

**II.7.3 ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN:** El primer paso para el rompimiento sistemático de una emulsión es caracterizar la emulsión en términos de su clase (O/W o W/O), la naturaleza de las dos fases y la sensibilidad de los emulsificantes. Una adición química, puede ser hecha para neutralizar el efecto del emulsificante, seguido por un medio mecánico para completar la separación de las fases.

Además de los tratamientos químicos, una variedad de métodos físicos son utilizados en el rompimiento de una emulsión; tratamientos por calentamiento eléctrico, deshidratación, centrifugación y filtración.

**II.7.4 AGENTE EMULSIFICANTE:** Es importante mencionar que, en parte, el tipo de emulsión depende de la naturaleza del agente emulsificante; en donde se cumple, en la mayoría de los casos, que la fase en la que el agente emulsificante es más soluble debe ser la externa; además, en algunos sistemas es necesaria la adición de un cuarto componente, un cosurfactante, para causar que la tensión interfacial caiga a un valor cercano a cero.

A continuación se muestra una clasificación simple de los agentes emulsionantes:

- Productos tensoactivos

- Materiales naturales
- Sólidos finamente divididos

El primer grupo hace referencia esencialmente a los llamados materiales detergentes; que probablemente representan el tipo principal empleado en la industria. El segundo grupo contiene materiales tales como: derivados de celulosa, gomas, lípidos y esteroides. Por último, el tercer grupo incluye entre otros: sales básicas de los metales, negro de humo, sílice en polvo y diferentes arcillas.

El concepto de la eficacia del emulsionante puede ser abordado desde dos puntos de vista; el primero es cantidad contra rendimiento económico, y segundo desde un enfoque puramente químico.

Si la longitud de la cadena es menor de doce enlaces de carbono (-C-C-), el surfactante será soluble en agua, porque el grupo polar hidrofílico arrastra con él la molécula entera. Si la cola no-polar lipofílica tiene más de 16 enlaces de carbono, el surfactante tiende a ser insoluble en agua.

Es importante mencionar el método HLB para caracterizar agentes emulsionantes. Ver tabla N° 2, Las letras HLB representan el balance hidrófilo - lipófilo; en éste método se asigna un número HLB a cada agente tensoactivo y se relacionan mediante una escala según sus aplicaciones adecuadas.

**Tabla N° 2 Escala HLB y su aplicación**

<b>Valor HLB</b>	<b>Aplicación</b>
<b>3 – 6</b>	<b>Emulsionante W/O</b>
<b>7 – 9</b>	<b>Agente de mojado</b>
<b>8 – 12</b>	<b>Emulsionante O/W</b>
<b>13 – 15</b>	<b>Detergente</b>
<b>15 -18</b>	<b>Solubilizante</b>

Una característica importante de los surfactantes en solución acuosa es su tendencia a agregarse en grandes grupos orientados llamados micelas; y a medida que la concentración de surfactante aumenta, se alcanza un punto llamado concentración micelar crítica en el cual se presenta un cambio abrupto en las propiedades de la solución, tales como, tensión superficial, presión osmótica, viscosidad, densidad y conductividad eléctrica.

**II.7.5 AGENTES DESEMULSIFICANTES:** Son compuestos químicos que contrarrestan los agentes emulsificantes, permitiendo a las gotas dispersarse en la emulsión y coalescer en gotas grandes que se decantan. Para que el desemulsificante trabaje, se debe (1) inyectar la emulsión en una corriente continua, (2) mezclarse íntimamente en la emulsión y migrar hacia todas las capas protectoras alrededor de las gotas dispersas, y (3) desplazar o anular el efecto del agente emulsificante en la interface.

Algunos de los tipos de desemulsificantes son:

- Esteres de poliglicoles
- Derivados de resinas de bajo peso molecular
- Derivados de resinas de alto peso molecular
- Sulfonatos
- Aceites y ésteres polimerizados
- Condensados alcaloaminos
- Fenoles oxialquilados
- Derivados de poliamina

La técnica de desemulsificación es muy utilizada, debido a que los químicos son fácilmente aplicados a la emulsión, usualmente son de costo razonable, y además, minimizan la cantidad de calor y el tiempo de decantación requerido. Según Dekker<sup>(7)</sup>, el rango más comúnmente utilizado se encuentra entre 10 a 60 ppm.

**II.7.6 AGENTES ANTIESPUMANTES:** Se utilizan técnicas físicas antiespumantes, en las que se incluyen métodos mecánicos, métodos térmicos con calentamiento o enfriamiento y métodos eléctricos; que pueden ser utilizadas también en forma combinada o con antiespumantes químicos.

Los antiespumantes químicos eficaces causan una desintegración rápida de la espuma y, con frecuencia, sólo necesitan estar presentes en partes por millón. Una forma de eliminar las espumas acuosas consiste en agregar un agente tensoactivo estabilizador que posea propiedades más tensoactivas que la sustancia que forma la espuma, pero que no produzca espuma, o que se rompa con facilidad.

Algunos tipos de antiespumantes químicos utilizados en la industria biotecnológica son:

- Silicones

- Ácidos o ésteres alifáticos
- Alcoholes
- Sulfatos o sulfonatos
- Aminas o amidas
- Fosfatos
- Sílice hidrofóbica

## **II.8 FORMA Y ESTRUCTURAS DE LAS BACTERIAS**

### **II.8.1 ENZIMAS**

Las enzimas son catalizadores biológicos que permiten que las reacciones metabólicas ocurran a gran velocidad en condiciones compatibles con la vida.

En las células, la actividad secuencial de muchas enzimas permite que las moléculas se degraden, o bien se formen moléculas de mayor tamaño a partir de moléculas sencillas.

Desde el punto de vista químico, las enzimas son proteínas globulares, algunas de ellas con estructura cuaternaria. Para cumplir su función requieren conservar su estructura nativa en la que se destaca una región formada por un número reducido de residuos aminoacídicos que poseen afinidad por los compuestos que intervienen en la reacción. Ese lugar se llama sitio activo, y en él se desarrolla la reacción.

### **II.8.2 BACTERIAS**

Las bacterias o procariotas, son microorganismos unicelulares que se reproducen por fisión binaria (división simple). Muchos tienen vida libre. Contienen información genética, sistemas de producción de energía y sistemas biosintéticos necesarios para el crecimiento y reproducción.<sup>(23)</sup>

Ubicación dentro de los sistemas biológicos:

La gran división de los seres vivos se realiza según el tipo de células: eucariota y procariota.

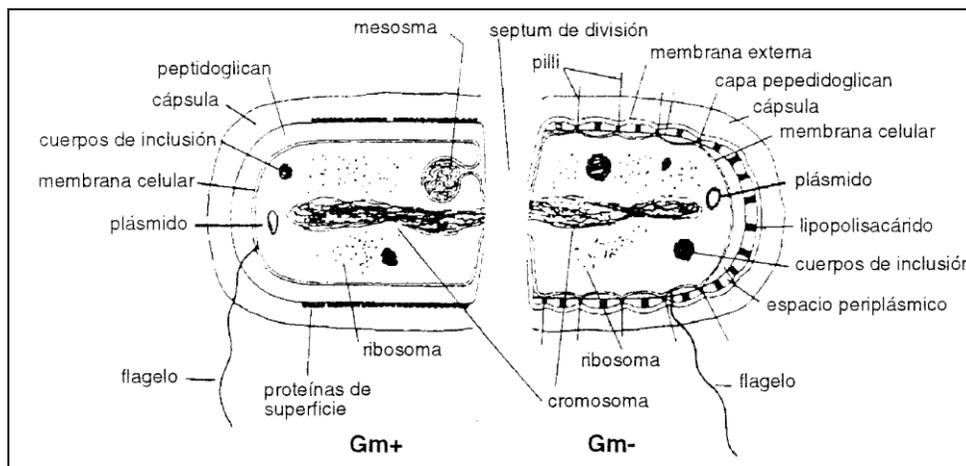
Una célula bacteriana típica tiene las siguientes estructuras:

Material genético ADN, bajo forma de un cromosoma único que no está rodeado de membrana nuclear, esta característica es la diferencia fundamental con la célula eucariota, la cual posee siempre membrana nuclear.<sup>(23)</sup>

Presentan además ribosomas, citoplasma y membrana citoplasmática.

Por fuera está la pared bacteriana, estructura que por su composición bioquímica se puede decir que es propia de las bacterias, ya que las células vegetales tienen una pared celular pero está compuesta por celulosa. Algunas bacterias como los micoplasmas, carecen de pared celular.

Las diferentes estructuras bacterianas que observamos en la Figura N°7 las podemos dividir, según sean constantes en las células o no, en estructuras permanentes y variables.<sup>(23)</sup>



**Fig. N° 7 Diagrama de la pared bacteriana, Gram positiva a la derecha y gran negativa a la izquierda.**<sup>(23)</sup>

Los animales y plantas, que son individuos multicelulares, tienen células eucariotas, como se ve en la Tabla N°3

También poseen este tipo de células algas, hongos y protozoos. (eu significa verdadero, *cariota*: núcleo).

Las bacterias son microorganismos unicelulares, siendo entonces células procariotas. Existen dos grupos de procariotas evolutivamente distintos, las eubacterias y las arqueobacterias.

**Tabla N° 3 Seres vivos**

Organización unicelular Sin diferenciación	Célula procariota (núcleo primitivo)	Procariota: bacterias
Organización unicelular o colonial	Célula eucariota (núcleo verdadero)	Protistas: protozoarios, fitoflagelados
Multicelulares. Diferenciación celular en tejidos	Célula eucariota	Reinos: animal y vegetal
Uni o multicelular Uni o multinuclear	Célula eucariota	Hongos, algas

### **II.8.2.1 ESTRUCTURAS PERMANENTES:**

- membrana celular
- ribosomas
- material genético

### **II.8.2.2 ESTRUCTURAS VARIABLES:**

- pared celular
- flagelo
- fimbrias o pilis
- cápsula
- esporas

Al decir estructuras variables queremos decir que estas estructuras existen en algunas bacterias y no en todas, y aun en un mismo grupo bacteriano o una misma cepa bacteriana las puede presentar o no, dependiendo de las condiciones en donde se desarrolle. Las estructuras variables no son necesarias para la vida de la célula bacteriana.<sup>(23)</sup>

**II.8.2.3 TAMAÑO:** Las bacterias presentan una amplia diversidad de tamaños, que va desde 0.5 a 2 micrómetros y algunas pueden llegar a 10 micras. No son visibles por supuesto al ojo humano y se visualizan con microscopio óptico (MO) o electrónico (ME). Las bacterias pueden ser observadas al MO sin ser coloreadas si se las coloca en glicerol o soluciones no acuosas que aumenten el índice de refracción.

Las bacterias se pueden observar sin colorear utilizando la técnica de microscopía de campo oscuro en la que utilizando un condensador especial se ven sobre un fondo oscuro

como cuerpos brillantes. Esta técnica se usa para el examen de microorganismos no teñidos en suspensiones líquidas como es el caso de *Treponema pallidum*, agente de la sífilis, que se observan como espiroquetas delgadísimas.<sup>(23)</sup>

**II.8.2.4 FORMA:** Al MO o ME las bacterias se presentan con una morfología definida que está determinada por su pared rígida. Se pueden presentar como esféricas, ovaladas, denominándose cocos. Si la forma es cilíndrica se denominan bacilos o bastones. Estos bastones pueden ser rectos, curvos o con forma de espiral, en este último caso les llamamos espirilos. Figura N°8.<sup>(23)</sup>

Las células bacterianas pueden mantenerse unidas en grupos después de que se han dividido, pero conservando siempre la independencia una célula de otra. Cocos o bacilos pueden agruparse en cadenas, en el caso de los cocos, cuando se presentan así agrupados, se denominan estreptococos. También se pueden presentar como diplococos.

Si los planos de división son variados pueden agruparse en tétradas o como racimos, denominándose estafilococos.

Los bacilos pueden ser muy cortos, recibiendo el nombre de cocobacilos, otras veces pueden ser muy largos, pudiendo tener una longitud 10 veces superior a su diámetro. Los extremos pueden ser redondeados o rectos, pueden presentarse aislados, en largas cadenas o pueden agruparse en empalizadas o formando letras chinas.<sup>(23)</sup>

La morfología bacteriana se observa al MO sin tinción como se señaló, o utilizando diferentes técnicas de tinción que ayudan a su mejor visualización ya que son incoloras.

Las diferentes técnicas de tinción consisten en colorear las células con diferentes colorantes que tienen afinidad por materiales celulares específicos. Hay colorantes catiónicos, de carga positiva que tienen afinidad por constituyentes celulares de carga negativa, como los ácidos nucleicos y los polisacáridos.

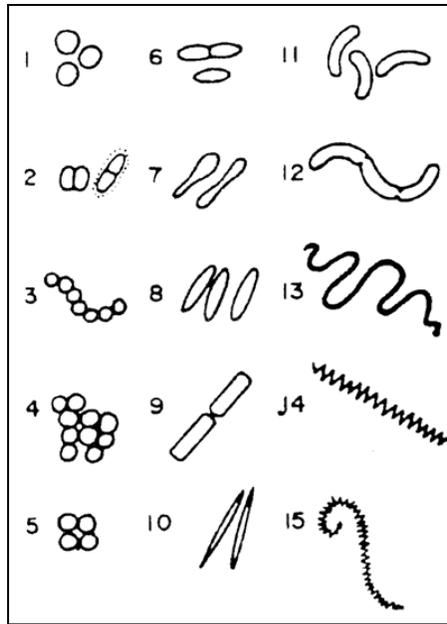


Fig. N° 8 Morfología: 1 Cocos.2 Diplococo.3 Cocos en cadena.4 Cocos en racimos.5 Cocos en tretradas.6 Cocobacilos.7 Bacilos.8 Bacilos bordes redondeados.9 Bacilos bordes rectos.10 Bacilos fusiformes.11 Vidrios.12 Spinillum.13 Borrelia.14 Treponema.15 Leptospiras<sup>(23)</sup>

## II.9 METABOLISMO Y CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA

El éxito evolutivo de las bacterias se debe en parte a su **versatilidad metabólica**. Todos los mecanismos posibles de obtención de materia y energía podemos encontrarlos en las bacterias.

Según la **fuentes de carbono** que utilizan, los seres vivos se dividen en **autótrofos**, cuya principal fuente de carbono es el  $\text{CO}_2$ , y **heterótrofos** cuando su fuente de carbono es materia orgánica. Por otra parte según la **fuentes de energía**, los seres vivos pueden ser **fotótrofos**, cuya principal fuente de energía es la luz, y los organismos **quimiótrofos**, cuya fuente de energía es un compuesto químico que se oxida, ya sea orgánico o inorgánico. Los agentes infecciosos bacterianos, incluidas las bacterias patógenas, son todos heterótrofos ya que obtienen energía y carbono desde moléculas orgánicas. El metabolismo de estas moléculas (hidratos de carbono, lípidos y proteínas), libera energía que es almacenada bajo la forma de ATP (adenosin trifosfato). El ATP, es luego usada para la síntesis de los componentes celulares (paredes, membrana, proteínas, etc.).

Las rutas bioquímicas para la oxidación de compuestos orgánicos y conservación de la

energía como ATP son las **fermentaciones** y la **respiración**.<sup>(24)</sup>

**II.9.1 FERMENTACIÓN:** En esta vía la oxidación del compuesto orgánico ocurre en ausencia de aceptores externos de electrones (proceso anaerobio), debido a esto, el compuesto es oxidado en forma incompleta liberándose solo una parte de la energía química almacenada en él, el resto queda en los productos finales reducidos. El ATP se forma durante etapas enzimáticas específicas del propio catabolismo del compuesto, mediante un proceso llamado **fosforilación a nivel de sustrato**.<sup>(24)</sup>

**II.9.2 RESPIRACIÓN:** Al contrario de las fermentaciones, en la **respiración** la oxidación ocurre en presencia de aceptores de electrones externos (generalmente el oxígeno, proceso aerobio), y por lo tanto, el compuesto orgánico se oxida completamente hasta CO<sub>2</sub>. La cantidad de energía liberada es mayor, puesto que los átomos de carbono del compuesto se pueden oxidar completamente. En este caso, el ATP se forma por un proceso de fosforilación oxidativa, asociado a eventos que ocurren a nivel de membrana celular, no relacionados directamente con la degradación del compuesto orgánico.

En un proceso de respiración, la utilización completa de una fuente de energía como la glucosa, genera 38 moléculas de ATP. Por el contrario, en las fermentaciones, donde la oxidación de la glucosa es incompleta, solo se producen 2 ATP. La fermentación es por lo tanto menos eficaz, pero se puede usar cuando el sustrato es abundante, como suele suceder en el organismo huésped.

El requerimiento de oxígeno para la respiración puede ser “obligado” o “facultativo”, y algunas bacterias son capaces de optar entre la respiración aerobia y la fermentación. Por ejemplo, no todas las bacterias requieren oxígeno para crecer. Algunos organismos como *Clostridium perfringens*, agente causal de gangrena gaseosa, son incapaces de crecer en presencia de oxígeno. Tales bacterias se conocen como **anaerobias obligadas**. Otras bacterias como *Mycobacterium tuberculosis*, que causa la tuberculosis, necesitan la presencia de oxígeno molecular para crecer, y por tanto se conocen como **aerobios obligados**. Sin embargo, la gran mayoría de las bacterias, ocupan una posición intermedia y pueden crecer con o sin oxígeno. Estos organismos se denominan **anaerobios facultativos**.<sup>(24)</sup>

## **II.10 CRECIMIENTO BACTERIANO**

**II.10.1 CRECIMIENTO CELULAR:** corresponde al incremento ordenado de todos los componentes celulares.

**II.10.2 CRECIMIENTO POBLACIONAL:** incremento en el número de células bacterianas.

**II.10.3 TASA DE CRECIMIENTO (TC):** variación en el número de generaciones por unidad de tiempo (h, min, días, etc.).

**II.10.4 TIEMPO DE GENERACIÓN (TG):** tiempo necesario para que una población celular, en crecimiento equilibrado, se duplique. En condiciones óptimas, las bacterias se pueden dividir con rapidez. *Escherichia coli*, integrante de la microbiota intestinal del hombre, es capaz de dividirse cada 20 minutos ( $T_g = 20 \text{ m}$ ), *in vitro* en un medio nutritivo, y cada 1 o 2 h en un medio mínimo.

Bajo condiciones *in vitro*, el crecimiento y la división continúan hasta que el tamaño de la población es tal que se agotan los nutrientes, o se produce acúmulo de productos metabólicos tóxicos capaces de ejercer un efecto adverso sobre las bacterias. Las condiciones *in vivo* son distintas, ya que los suministros de nutrientes se renuevan y es posible eliminar los metabolitos perjudiciales. Sin embargo, el crecimiento y la multiplicación pueden ser inhibidos por la respuesta inmunitaria del huésped o el tratamiento con antibióticos.

La capacidad de crecimiento y división rápidos ( $T_g$  bajo) , es un factor fundamental en la patogenicidad de las bacterias. Solo se necesitan unos pocos organismos para iniciar una infección potencialmente importante. Sin embargo, no todos los patógenos son capaces de dividirse rápidamente. Las micobacterias, por ejemplo, sólo se dividen cada 24 h ( $T_g = 24 \text{ h}$ ), y por lo tanto, las infecciones se desarrollan con relativa lentitud.<sup>(25)</sup>

### **II.10.5 CICLO DE CRECIMIENTO POBLACIONAL**

Células bacterianas inoculadas en un medio de cultivo estéril, comienzan a usar los nutrientes del medio, gracias a lo cual se produce el crecimiento celular. Una vez alcanzado el tamaño característico a su especie la célula se divide por fusión binaria,

produciéndose así el crecimiento poblacional. (Ver Figura N°9).

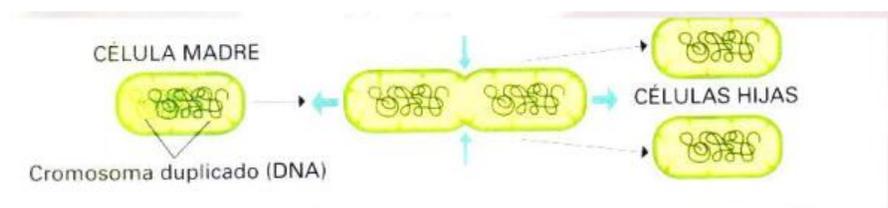


Fig. N° 9 Crecimiento y división bacteriana.<sup>(24)</sup>

Si se mide el crecimiento en dicho cultivo, a través del tiempo, se observa que el cultivo describe diferentes fases de crecimiento, así como se muestra en la Figura N°10:

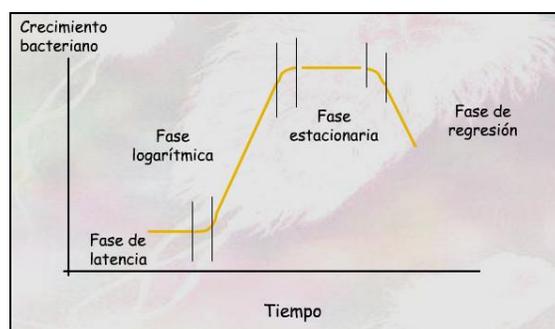


Fig. N° 10 Curva de crecimiento bacteriano.<sup>(25)</sup>

**II.10.5.1 FASE DE LATENCIA:** en esta etapa las células sintetizan activamente sus componentes celulares, pero no se multiplican. Por lo tanto el número de células se mantiene constante.

**II.10.5.2 FASE DE CRECIMIENTO LOGARÍTMICA:** pasada la fase de latencia, las células comienzan a multiplicarse en forma activa, lo cual se traduce en un aumento exponencial en el número de células. Etapa de crecimiento poblacional. El **T<sub>g</sub>** es constante solo en cultivos en crecimiento equilibrado, es decir, en Fase de crecimiento exponencial (o logarítmico).

**II.10.5.3 FASE ESTACIONARIA:** En esta fase las células dejan de multiplicarse, por lo tanto, el número se mantiene constante. Normalmente el crecimiento se ve limitado por el agotamiento de los nutrientes y la acumulación de productos tóxicos derivados del metabolismo celular.

**II.10.5.4 FASE DE MUERTE O REGRESIÓN:** por falta de nutrientes y

por acumulación de productos tóxicos las células comienzan a morir. Se produce una brusca baja en la densidad celular.

## **II.11 FACTORES AMBIENTALES QUE REGULAN EL CRECIMIENTO**

**II.11.1 DISPONIBILIDAD DE AGUA:** El agua es el solvente en donde ocurren las reacciones químicas y enzimáticas de la célula y es indispensable para el desarrollo de los microorganismos.

La actividad de agua ( $a_w$ ) del medio, es un índice que representa la cantidad total de moléculas de agua disponibles. El valor mínimo de  $a_w$  en el cual las bacterias pueden crecer varía ampliamente, pero el valor óptimo para muchas especies es mayor a 0.99.

Variaciones en la actividad de agua puede afectar la tasa de crecimiento, la composición celular y la actividad metabólica de la bacteria, debido a que si no disponen de suficiente cantidad de agua libre (no asociada a solutos, etc) en el medio necesitaran realizar más trabajo para obtenerla y disminuirá el rendimiento del crecimiento.

Algunas bacterias halófilas (bacterias que se desarrollan en altas concentraciones de sal) crecen mejor con  $a^w = 0.80$ , es decir en ambientes con baja disponibilidad de agua.<sup>(25)</sup>

### **II.11.2 TEMPERATURA**

Los microorganismos tienen una temperatura óptima de crecimiento (Tabla N°4). Esto significa que a determinada temperatura la velocidad de duplicación (o la velocidad de crecimiento poblacional) de los microorganismos es mayor. Hay que tener en cuenta que no todos los microorganismos crecen en el mismo rango de temperaturas: de acuerdo a su tolerancia a la  $T^\circ$ , las bacterias se clasifican como: mesófilas, termófilas (crecen a altas  $T^\circ$ ), psicrófilas (crecen a bajas  $T^\circ$ ).

**Tabla N° 4 Clasificación de las bacterias<sup>(25)</sup>**

<b>Clasificación</b>	<b>Rango</b>	<b>Optima</b>
<b>Termófilos</b>	25 – 80 °C	50 – 60 °C
<b>Mesófilos</b>	10 – 45 °C	20 – 40 °C
<b>Psicrófilo</b>	-5 – 30 °C	10-20 °C

### II.11.3 pH

La mayoría de los microorganismos crecen en pH cercanos a la neutralidad, entre 5 y 9, cosa que no excluye que existan microorganismos que puedan soportar pH extremos y se desarrollen. Según el rango de pH del medio en el cual se desarrollan pueden dividirse en:

Tabla N° 5 Clasificación según el pH. <sup>(25)</sup>

Clasificación	pH externo	pH interno
Acidófilos	1.0 - 5.0	6.5
Neutrófilos	5.5 - 8.5	7.5
Alcalófilos	9.0 - 10.0	9.5

Los microorganismos regulan su pH interno mediante un sistema de transporte de protones que se encuentra en la membrana citoplasmática, que incluye una bomba de protones ATP dependiente. El rango de pH óptimo para el desarrollo de los microorganismos es estrecho debido a que frente a un pH externo muy desfavorable se requiere un gran consumo de energía para mantener el pH interno.

**II.11.4 OXÍGENO:** Según la cantidad de oxígeno que requieren para su crecimiento, las bacterias se clasifican en aerobios (usan oxígeno), microaerófilos (requieren concentraciones muy bajas de oxígeno), anaerobios aerotolerantes (no usan oxígeno, pero lo toleran en bajas concentraciones), anaerobios obligados (no toleran la presencia de oxígeno).(25)

## II.12 BIOTECNOLOGÍA DEL PETRÓLEO

A medida que ha sido posible transformar genéticamente a los seres vivos y hacer intercambio de material genético entre especies, se han generado nuevos procesos, entre ellos la aplicación de la biotecnología a la industria petrolera. Hoy, se reconoce la necesidad de introducir tecnologías limpias en el procesamiento del petróleo, reducir el consumo energético y disminuir la contaminación. Así, como también mejorar crudos pesados y extrapesados para la obtención de mayor cantidad de productos más comerciales y menos residuos del mismo. Por ello, la biotecnología ha empezado a ser utilizada en

proyectos de investigación que permitan el **bioprocesamiento** del petróleo disminuyendo la contaminación, y haciendo el mejor provecho del mismo para obtener combustibles y otros; por ejemplo, la remoción biológica de azufre por bacterias; la remoción de metales por enzimas y la transformación de asfáltenos en crudo más ligeros por acción biológica, el craqueo por medio de bacterias e enzimas. Se logra un doble propósito; el producto tiene mayor valor agregado y el biproceso es más limpio y barato.<sup>(26)</sup>

## **II.13 ANTECEDENTES**

En esta área de la investigación son muy escasos los trabajos que se han realizado. Grupos de investigadores en Venezuela y Canadá han logrado realizar avances que han conducido a la publicación de patentes. Esto hace difícil conseguir información sobre estos avances, pero se puede afirmar que los resultados obtenidos permiten suponer que en el futuro esta tecnología será muy utilizada para el mejoramiento de crudos pesados, extrapesados y tierras bituminosas, mediante la adición de microorganismos. Entre estos investigadores se pueden citar Gray Murray (Canadá) quien ha trabajado con Phillip M. Fedorak Julia M. Foght Robinson<sup>(27)</sup>. En Venezuela se pueden citar Vladimir L., Córdova J., Spartatus Munoz, Angela De Sisto, Leopoldo Naranjo<sup>(1)</sup>. Ellos han concluido que el uso de estos microorganismos permite obtener crudos mejorados con menor contaminación del ambiente y con un rendimiento de producción de nafta aceptable.

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se siguió para cumplir los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado.

La metodología se dividió en varias etapas, de las cuales a continuación se dará una explicación detallada.

Ésta etapa se realizó en el Laboratorio 141 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica (CCPP) de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, donde se utilizó la integración de los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo la bioconversión del crudo a presión atmosférica. El montaje constaba de un Beaker encamisado, un mezclador y agitador tipo Rushton, un envase de aluminio con profundidad, una plancha de calentamiento y un termómetro. (Fig. N°11)



**Fig. N° 11 Montaje utilizado.**

### **III.1 ELABORACIÓN DE LA EMULSIÓN CATALÍTICA PARA BIOTRATAMIENTO**

La emulsión catalítica se elaboró mezclando 95 gramos del crudo con una solución de 5 ml de agua destilada a la cual se le agregó 1 gramo de surfactante (tridecanol etoxilado EO<sub>15</sub>).

Esta solución se calentó hasta 60°C para llevarla a equilibrio térmico y luego se agitó a 1200 RPM durante 30 segundos, formando así la emulsión (HIPR).

Una segunda emulsión se preparó bajo el mismo procedimiento, mezclando 190 g de crudo con una solución de 10 ml de agua destilada y 2 gramos de surfactante (tridecanol etoxilado EO<sub>15</sub>). Estas emulsiones se utilizaron para los posteriores experimentos de la bioconversión.

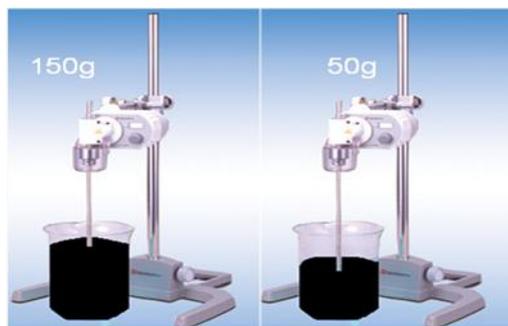
Los microorganismos agregados fueron el GT1 aportadas por la Empresa Servicios Biotecnológicos y Ambientales (SERBIOTAM) y el Consorcio Óptimo (IDEA), este último con un título  $1 \times 10^9$  UFCI/ml, a las mismas condiciones utilizadas en el trabajo de León, Córdova y otros en el IDEA (2007)

Para el proceso de bioconversión se utilizó un Beaker encamisado agregando en la primera etapa 100 g de emulsión de crudo pesado Hamaca en agua (O/W), 95/5 y se le adicionó 100 g de solución acuosa con bacterias especializadas y se homogenizaron con agitación. (Fig. N° 12)



**Fig. N° 12 Procedimiento de pesado, adición de bacterias y agitación.**

Luego, se dividió la mezcla de reacción en dos cargas 150-50 g y se agitaron por 7 días continuos a presión atmosférica. (Fig. N° 13)



**Fig. N° 13 Separación de cargas y agitación.**

Transcurridos los 7 días, se rompieron las emulsiones resultantes a 90 °C/8 h



**Fig. N° 14 Rompimiento de emulsión.**

### **III.2 SEPARACIÓN DE LAS EMULSIONES**

Una vez culminado el proceso de bioconversión, ésta parte del proceso se realizó con el objeto de recuperar la fase oleosa de la emulsión, la cual consistió en una solución acuosa que contenía el remanente del material biológico luego del proceso de bioconversión, y obtener la fase dispersa, crudo Hamaca bioconvertido, para la caracterización del mismo.

El proceso se llevó a cabo en 2 etapas, extracción de las llamadas aguas madres, que conforman la fase acuosa original de la emulsión o fase oleosa, y extracción de las aguas de lavado, las cuales son producto del lavado del crudo con agua destilada luego de haber retirado las aguas madres, con el objeto de rescatar material bacteriológico posiblemente depositado sobre el crudo y poder desalar el crudo obtenido.

### III.3 EXTRACCIÓN DE AGUAS MADRES Y DE LAVADO

Para la extracción de las aguas madres y de lavado del crudo se siguió el procedimiento presentado a continuación:

- Se dejaron los recipientes con el crudo lavado en reposo por un día, a temperatura ambiente.
- Al observar la separación, se procedió a extraer las aguas madres o las de lavado, según fuera el caso y luego se procedió a transvasarlas a viales de recolección, para el proyecto de proteínas de petróleo (ITA). Con esto se logró la recuperación del crudo biotratado. Una vez que se recuperó el crudo pesado Hamaca bioconvertido para su posterior desalación, deshidratación y tratamiento térmico a 350 °C (Fig.N°15).



**Fig. N° 15 Recuperación, desalación, deshidratación y tratamiento térmico.**

### III.4 DESHIDRATACIÓN

Una vez extraídas las aguas madres y de lavado, el crudo biotratado posee residuos de solución acuosa, las cuales deben ser eliminadas para que no incidan en los análisis a realizar. Para esto se siguió el siguiente procedimiento:

- Los recipientes con las muestras de crudo biotratado fueron llevados en baño de maría a una temperatura de 80 °C con el objeto de disminuir viscosidad.
- Una vez observada la fluidez de las muestras de crudo, estas fueron transvasadas a viales para el proceso de deshidratación.
- Los viales con las muestras de crudo fueron dejados en una estufa a 80°C durante un periodo de 24 horas.

### **III.5 TRATAMIENTO TÉRMICO**

Una vez deshidratado el crudo bioconvertido, una porción de las muestras fue sometida a tratamiento de alta temperatura, esto para lograr el rompimiento de los enlaces debilitados por la bioconversión.

- Los viales con las muestras de crudo deshidratado fueron llevados en baño de maría a 80°C.
- Una vez observada la fluidez de las muestras, una pequeña porción de cada una de ellas fue transvasada a un vial.
- Los viales con las porciones de crudo fueron cerrados con sus respectivas tapas y sellados con teflón, para evitar escape de fracciones ligeras.
- Una vez sellados fueron colocados sobre una plancha de calentamiento, a una temperatura de 350°C.
- Después de 1 hora de tratamiento a 350 °C se suspendió el calentamiento, y los viales se mantuvieron sellados hasta su total enfriamiento.

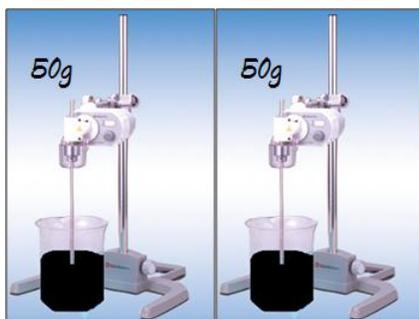
### **III.6 MICRODESTILACIÓN**

A cada una de las muestras de crudo pesado Hamaca bioconvertido y tratado térmicamente se le destiló la nafta (60-200 °C) a presión atmosférica, utilizando un equipo de microdestilación Quickfit®, el cual consiste en un balón de destilación, de 5 ml de capacidad; una columna, por donde se conduce el vapor hacia un condensador; un condensador de tipo doble tubo; adaptador, que conduce del condensador al balón recolector; un balón recolector de 10 ml de capacidad y un termómetro. En el condensador se colocaron las mangueras que iban hacia una bomba de pecera que se colocó dentro de un Beaker de 500ml con agua y se mantenía con suficiente hielo para lograr la condensación. El balón recolector también se mantenía sumergido en agua con hielo para evitar la evaporación de las naftas destiladas (Fig.Nº16).



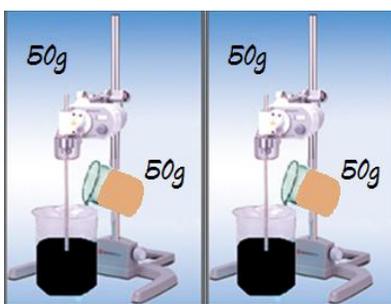
**Fig. N° 16 Sistema de microdestilación Quickfit ® utilizado.**

En una segunda etapa se pesaron 200g de emulsión de crudo Hamaca en agua(O/W),190/10 y se le agregaron 200g de solución acuosa con bacterias especializadas y se homogenizaron con agitación (Fig. N°12). Luego se dividió la mezcla de reacción en dos cargas 350-50 g y se agitaron por 7 días continuos a presión atmosférica (Fig.N°13). Finalizada la agitación se rompieron las emulsiones resultantes a 90 °C/8 h (Fig. N°14) y se recuperó el crudo pesado Hamaca bioconvertido para su posterior desalación, deshidratación y tratamiento térmico a 350 °C (Fig.N°15). A cada una de las muestras de crudo pesado Hamaca bioconvertido y tratado térmicamente se le destiló la nafta (60-200 °C) a presión atmosférica (fig N° 16). Y la tercera etapa se pesó 100 g de emulsión de crudo pesado Hamaca en agua (O/W), 95/5 (Fig.N°12). Ésta emulsión se dividió en dos cargas 50-50 g.



**Fig. N° 17 Separación de cargas (50-50)g**

También se preparó 100 g de solución acuosa con bacterias especializadas, en el cual se dividieron en dos cargas 50-50g,(Fig.N°17) una de esas cargas se esterilizó calentando por una hora continua a 90°C. Luego a las cargas 50-50 g de las emulsiones de crudo Hamaca se le agregó respectivamente las cargas de bacterias, a una la solución de bacterias esterilizada y a la otra la no esterilizada, se agitaron por 7 días continuos a presión atmosférica (Fig. N°18).



**Fig. N° 18 Adición bacterias esterilizadas y no esterilizadas (50-50)g**

Finalizada la agitación se rompieron las emulsiones resultantes a 90 °C/8 h (Fig.N°12) y se recuperó el crudo pesado Hamaca bioconvertido para su posterior desalación, deshidratación y tratamiento térmico a 350 °C (Fig.N°13). A cada una de las muestras de crudo pesado Hamaca bioconvertido y tratado térmicamente se le destiló la nafta (60-200 °C) a presión atmosférica (Fig.N°16).

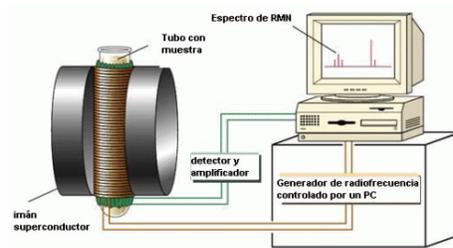
Utilizando Análisis Termo gravimétrico (TGA) realizado en el equipo TA instrument SDT2960 simultaneous DSC-TGA a condiciones de una atmosfera de N<sub>2</sub> a 10ml/min y una velocidad de 10°C/min se determinaron los cortes (%) (Nafta, Jet Fuel, Diesel, Gasóleo de Vacío, Residuo 500 °C+) del crudo pesado Hamaca virgen y del bioconvertido (Fig.N°19).



**Fig. N° 19 Equipo de Análisis Termo Gravimétrico (TGA). Utilizado.**

También se determinó el % de azufre a cada una de las muestras generadas con el equipo ANTEK modelo 9000 series.(Ver tabla N° 8)

Se realizaron estudios de resonancia Magnética Nuclear de Protones en la nafta virgen y las bionaftas producidas (Fig. N°20).



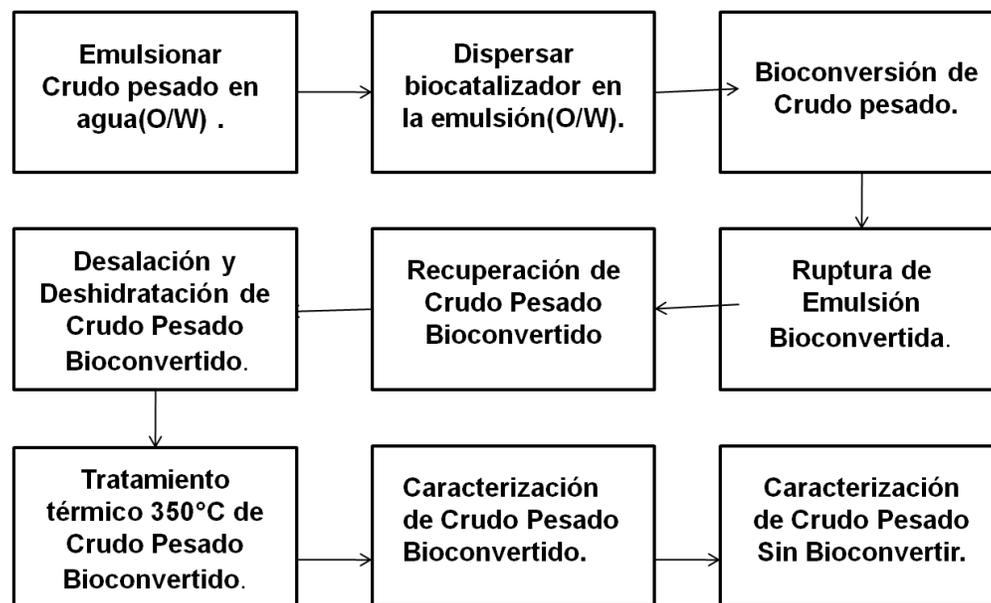
**Fig. N° 20 Equipo de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMNH).**

A partir de los resultados experimentales obtenidos y de la cantidad de naftas producidas se compararon las ventajas y desventajas de los procesos involucrados.

Las muestras generadas se etiquetaron de la siguiente manera:

- ✓ CD1: Crudo pesado biotratado con Biomaterial GT1 (50g/400g).
- ✓ CD2: Crudo pesado biotratado con Biomaterial GT1 (350g/400g)
- ✓ CD3: Crudo pesado biotratado con Consorcio Optimo IDEA (150g/200g)
- ✓ CD4: Crudo pesado biotratado con Consorcio Optimo IDEA (50g/200g)
- ✓ CD5: Crudo pesado biotratado con Biomaterial GT1 Esterilizado (50g/100g)
- ✓ CDJ2: Crudo pesado biotratado con Biomaterial GT1 (150g/200g)

## RESUMEN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN FORMA DE DIAGRAMA DE BLOQUES.



### III.7 PLAN DE EXPERIENCIAS

A continuación se presenta el plan de experiencias que se realizaron para el cumplimiento de los objetivos de la investigación:

**Tabla N° 6 Experiencias realizadas**

MATERIA PRIMA	PROCESO	N° PRUEBAS	N° VECES
CRUDO PESADO	TERMICO	1	2
HAMACA	BIOCONVERSION	5	2

Se realizaron seis (6) pruebas discriminadas así:

A una muestra del crudo pesado Hamaca se le destiló, a presión atmosférica, la nafta virgen.

En el caso del proceso de Bioconversión del crudo pesado Hamaca con bacterias especializadas, se tomaron cinco (5) muestras del crudo pesado Hamaca Bioconvertido de

diferentes cargas y se destilaron a fin de obtener la bionafta. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados se repitieron las pruebas dos veces.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación en este capítulo se presentan los resultados obtenidos para este Trabajo Especial de Grado, así como también el respectivo análisis para cada uno de estos.

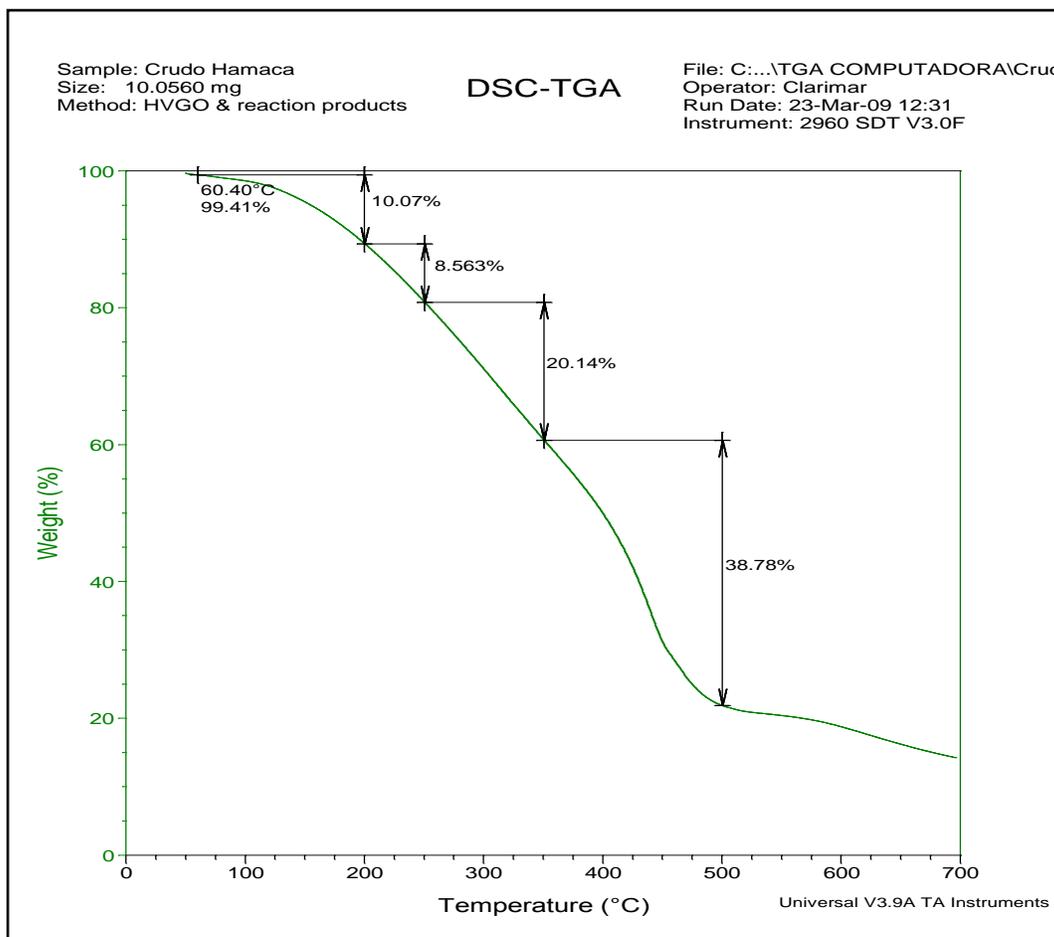
Una vez terminado el proceso de bioconversión, y rotas las emulsiones, estas presentaron dos fases; una superior, oleosa, de coloración negra y aspecto viscoso y la inferior, acuosa, de coloración marrón y con gotas de crudo dispersas, como puede verse en la Figura N° 21. La tonalidad marrón de la fase acuosa puede deberse al contenido de material biológico, así como también de los diversos nutrientes contenidos en solución, además del efecto de las gotas de crudo que permanecen en la misma y de las fracciones de hidrocarburos solubles y productos del metabolismo bacteriano.



**Fig. N° 21. Separación de la fase oleosa de la acuosa (Emulsión rota)**

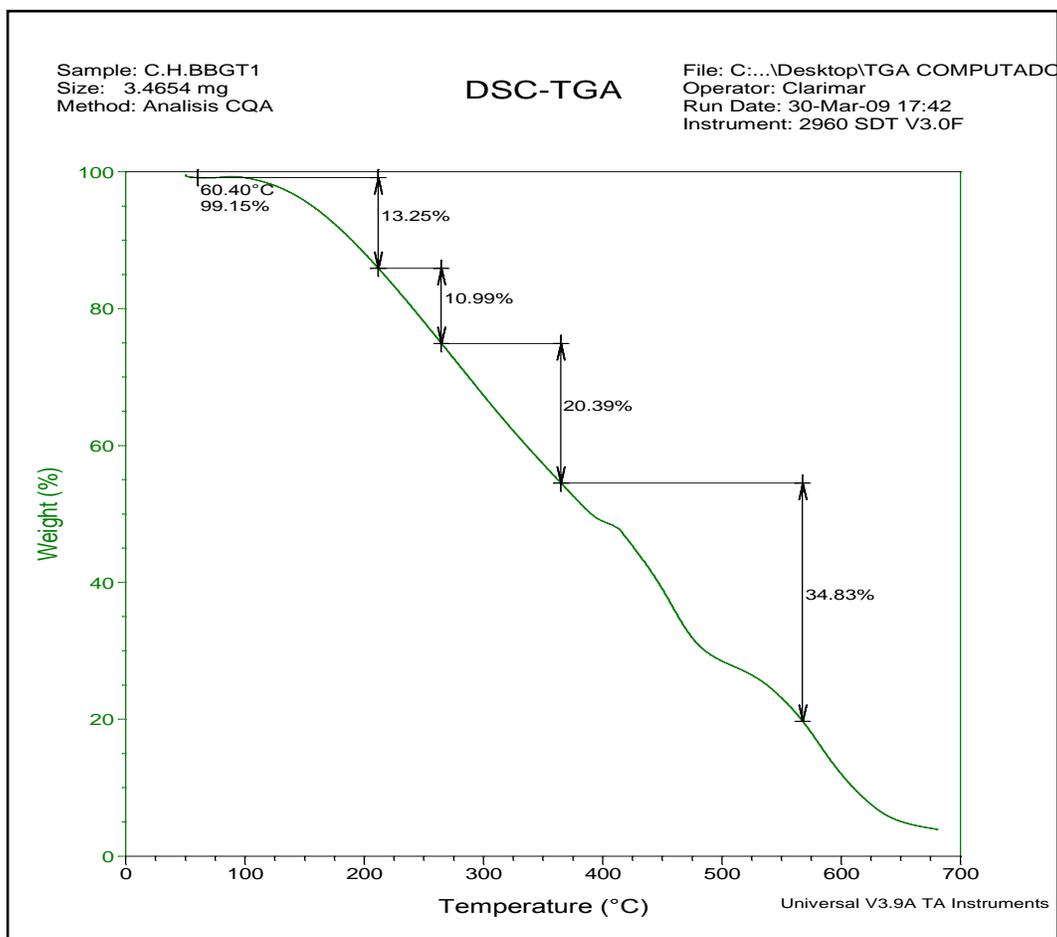
Todo parece indicar que los Crudos pesados bioconvertidos son más ligeros que el agua y deben presentar gravedades API mayores a 10. Luego de romper las emulsiones biotratadas y recuperar el crudo pesado bioconvertido y someterlo a procesos de desalación, deshidratación y tratamiento térmico a 350°C/1h, se realizaron análisis Termogravimétrico para determinar el contenido de cortes de petróleo en cada muestra.

En la Fig. N° 22 se muestra el termograma del Crudo Hamaca virgen. En él se puede apreciar un contenido de nafta de 10.07%.



**Fig. N° 22 Destilación simulada por análisis termogavimétrico del crudo Hamaca**

En la Fig. N° 23 se muestra un termograma de crudo pesado biotratado con biomaterial GT1 (carga de 50g). En él se puede apreciar un contenido de nafta de 13.25%.



**Fig. N° 23 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD1**

Este contenido de nafta representa un aumento del 32% con relación al contenido natural del crudo pesado Hamaca.

A continuación se observa la Fig. N° 24 donde se muestra el termograma del crudo pesado biotratado con biomaterial GT1 (carga de 350g). En él se puede apreciar una disminución del contenido de nafta a 8.53% con relación al crudo Hamaca.

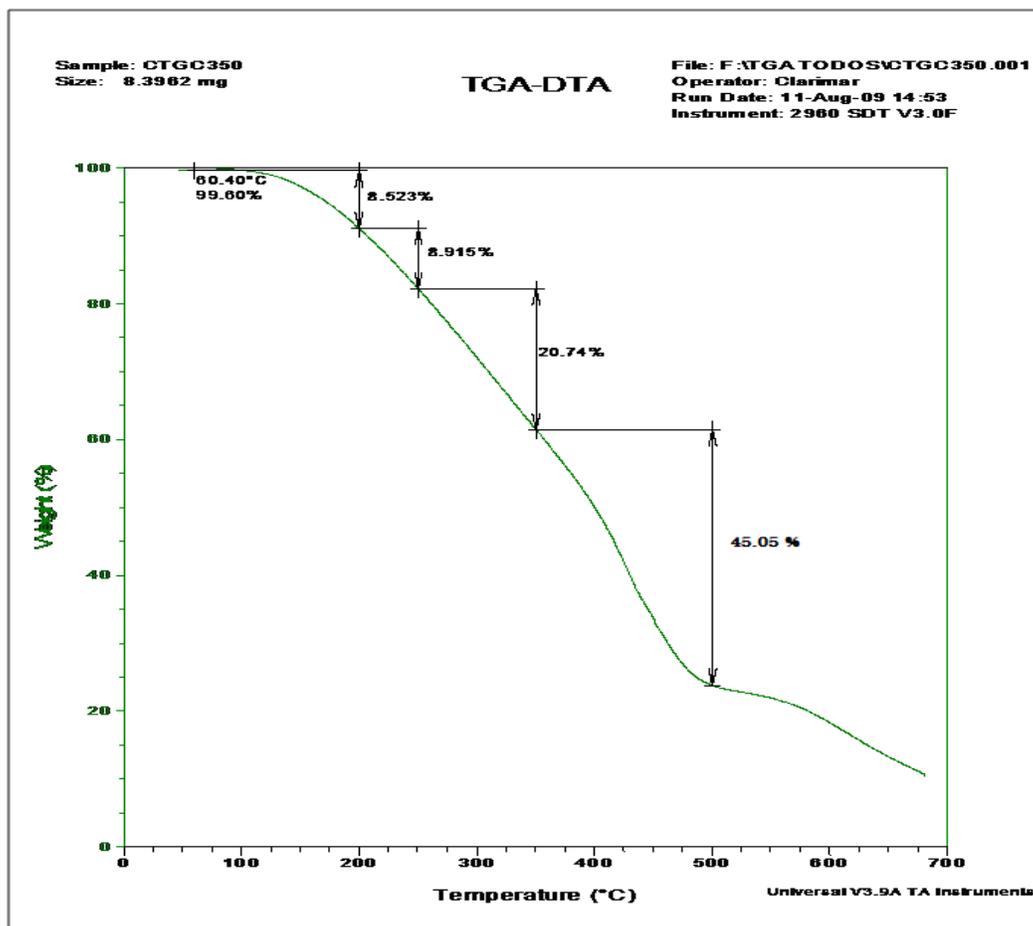
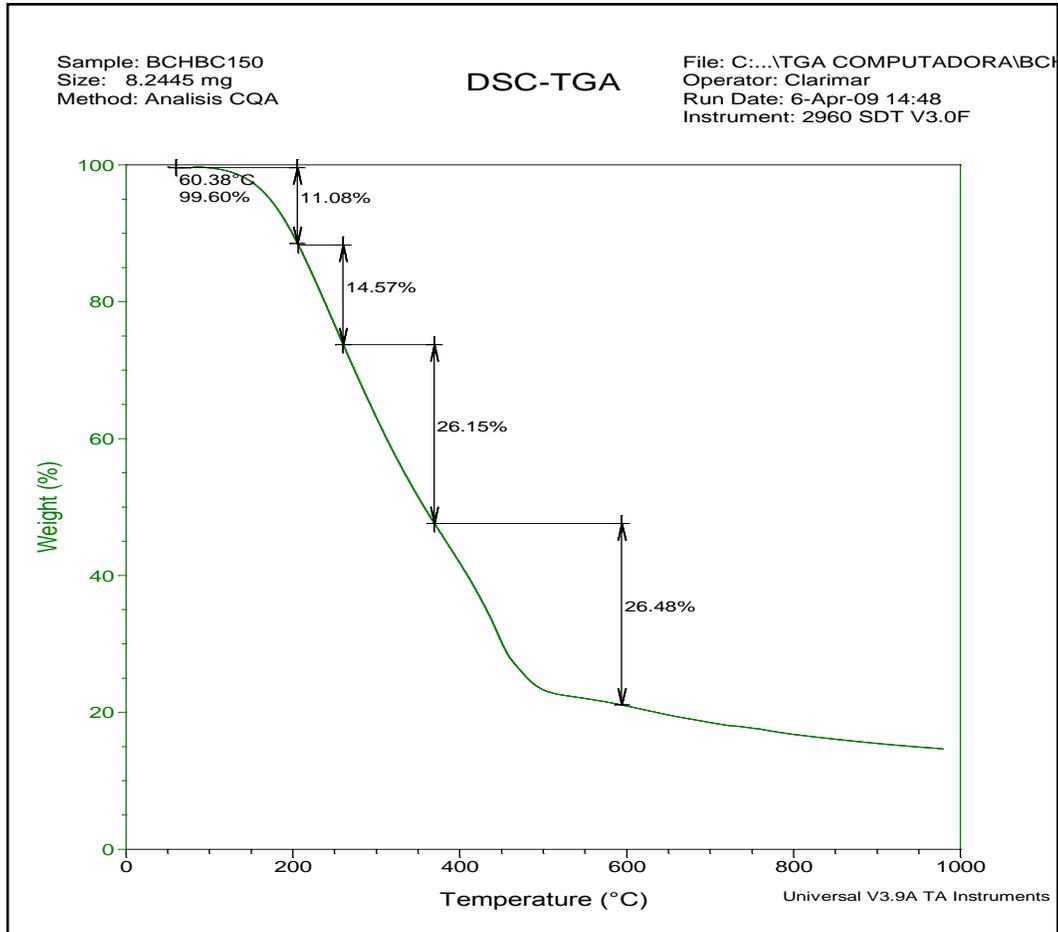


Fig. N° 24 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD2

Esta pérdida del contenido de nafta en el crudo pesado bioconvertido indica la posible conversión de este combustible por parte del biomaterial GT1.

Los problemas de transferencia de masa y calor para la carga de 350g pudieron inducir el fenómeno de conversión negativa. En base a lo anteriormente citado, se recomienda utilizar sistemas de agitación Helicoidal para minimizar los problemas de transferencia y adsorción de materiales.

En la Fig. N° 25 se muestra el termograma del crudo pesado biotratado con Consorcio Óptimo (IDEA) (carga de 150g). En él se puede apreciar un contenido de nafta de 11.08% .



**Fig. N° 25 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD3**

Este contenido de nafta representa un aumento del 10.03% con relación al contenido natural del crudo pesado Hamaca. Lo que implica una ganancia de combustible del 10%.

A continuación en la Fig. N° 26 se muestra el TGA de crudo pesado biotratado con Consorcio Óptimo (IDEA) (Carga de 50g). En él se puede apreciar 13.07% de producción de nafta.

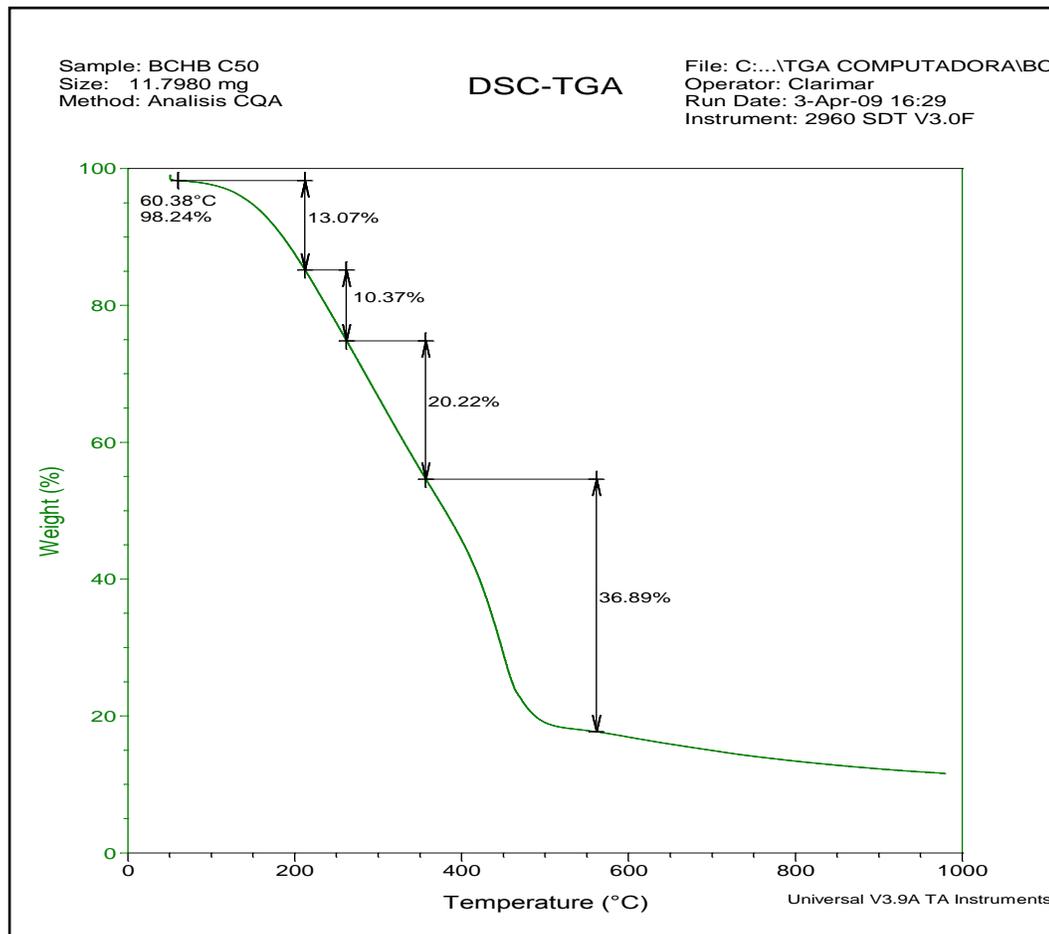


Fig. N° 26 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD4

Este contenido de nafta representa un aumento del 29,79% con relación al contenido natural del crudo pesado Hamaca.

En la Fig. N° 27 se muestra el termograma del crudo pesado biotratado con biomaterial GT1 esterilizado (carga de 50g). En él se puede apreciar un contenido de nafta de 9.45%.

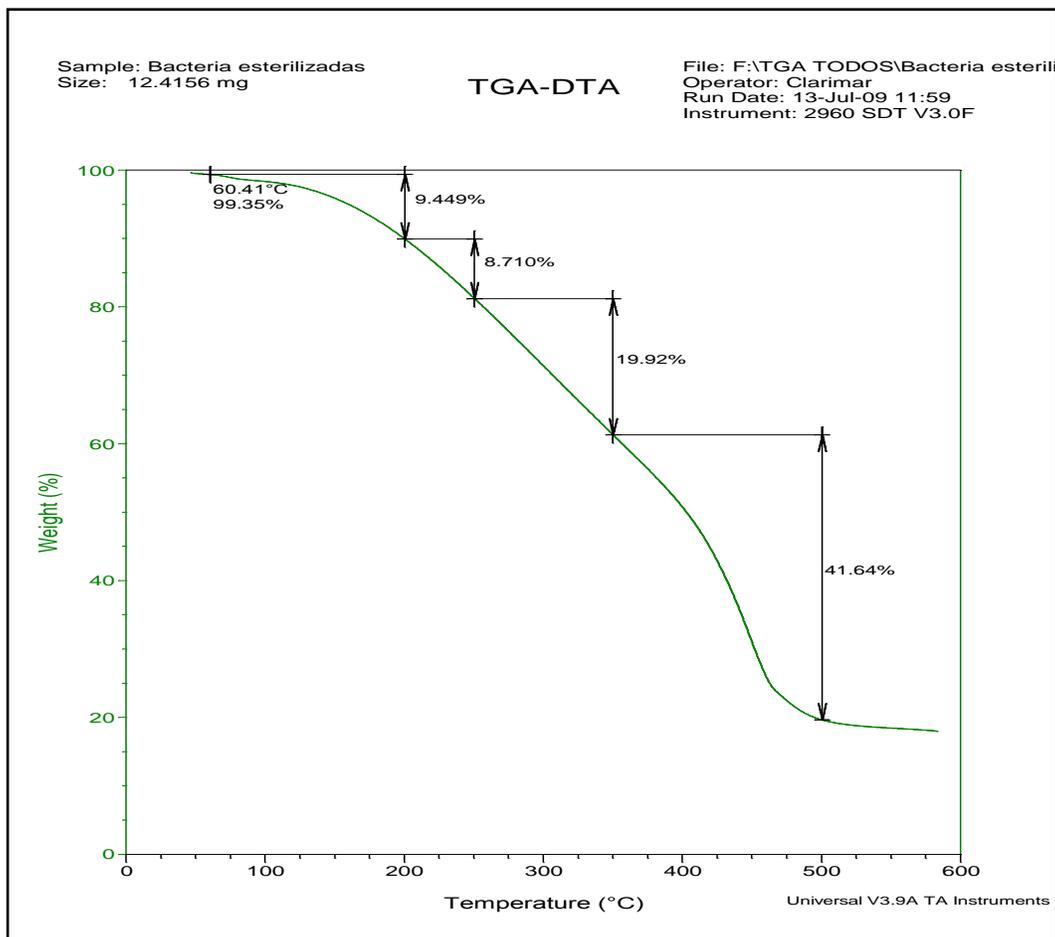


Fig. N° 27 Destilación simulada por Análisis termogavimétrico de la muestra CD5

Este contenido de 9.45% difiere muy poco del contenido de nafta del Crudo Hamaca Virgen. Esto demuestra que el proceso de esterilización del Biomaterial GT1 fue efectivo y lo inactivo.

A continuación en la Fig. N° 28 se muestra el termograma de crudo pesado biotratado con biomaterial GT1 (carga de 150g). En él se puede apreciar un contenido de nafta de 7.57%.

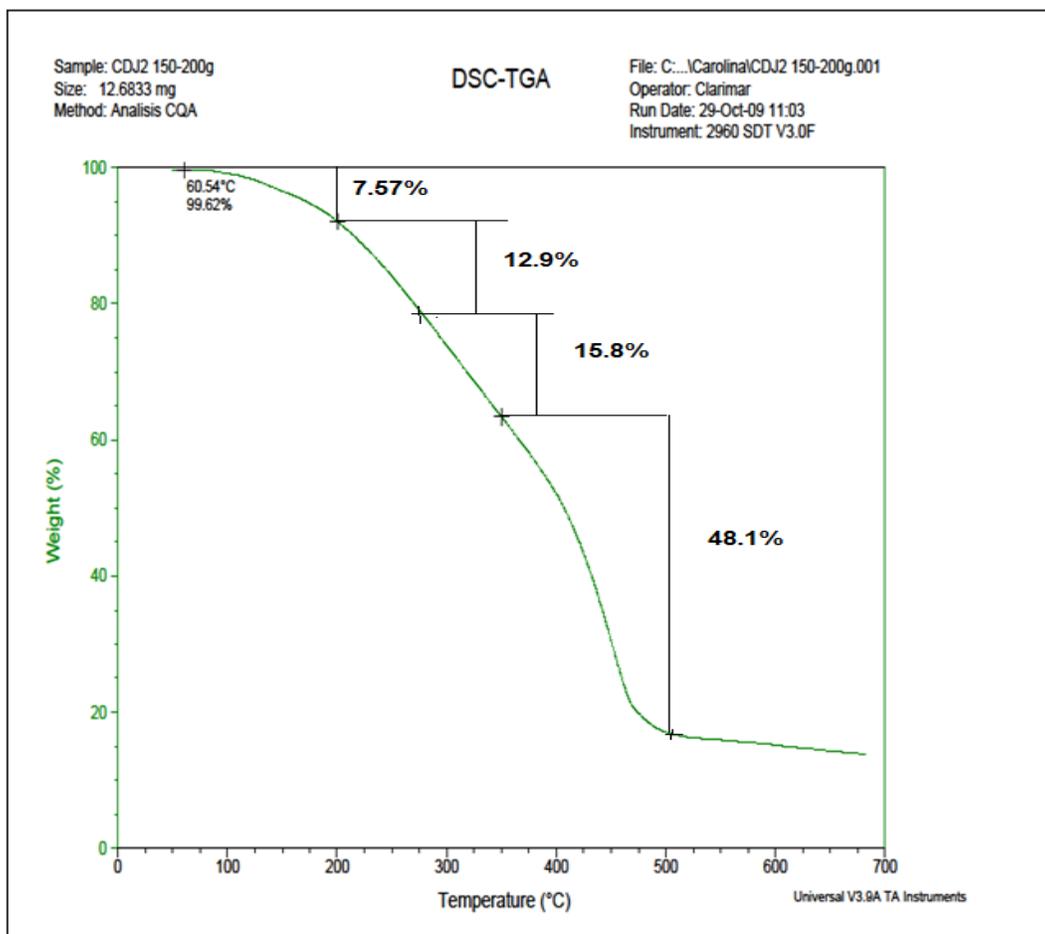


Fig. N° 28 Destilación simulada por Análisis termogravimétrico de la muestra CDJ2

Esta pérdida del contenido de nafta en el crudo pesado bioconvertido indica la posible conversión de este combustible por parte del biomaterial GT1.

En la siguiente tabla se puede observar la recopilación de los resultados de los Análisis Termogravimétricos de cada muestra de crudo biotratada.

**Tabla N° 7 Producción de bionafta y otros cortes de las muestras de crudos biotratadas**

<b>CORTES</b>	<b>CD1</b>	<b>CD2</b>	<b>CD3</b>	<b>CD4</b>	<b>CD5</b>	<b>CDJ2</b>	<b>CRUDO HAMACA</b>
<b>%NAFTA</b>	<b>13.25</b>	<b>8.53</b>	<b>11.08</b>	<b>13.07</b>	<b>9.45</b>	<b>7.57</b>	<b>10.07</b>
<b>%JETFUEL</b>	<b>10.99</b>	<b>8.92</b>	<b>14.57</b>	<b>10.37</b>	<b>8.72</b>	<b>12.90</b>	<b>8.56</b>
<b>%DIESEL</b>	<b>20.39</b>	<b>20.74</b>	<b>26.15</b>	<b>20.22</b>	<b>19.92</b>	<b>15.80</b>	<b>20.40</b>
<b>%GOV</b>	<b>34.83</b>	<b>45.05</b>	<b>26.48</b>	<b>36.89</b>	<b>41.64</b>	<b>48.10</b>	<b>38.78</b>
<b>%RV</b>	<b>20.54</b>	<b>16.76</b>	<b>21.72</b>	<b>19.45</b>	<b>20.27</b>	<b>15.63</b>	<b>22.19</b>

La actividad catalítica del biomaterial GT1 y el Consorcio óptimo (IDEA) fué similar para la carga de 50g. En cargas superiores se pudieron presentar problemas de transferencia de masa y calor, y la conversión disminuyó.

Es importante mencionar que se presentaron muchos problemas en la destilación de la nafta y bionaftas, por consiguiente no se pudo obtener un volumen suficiente para lograr la caracterización de ambas muestras.

Una de las ventajas de la bioconversión de crudos pesados con bacterias especializadas es que es ambientalmente amigable, no genera desechos tóxicos y trabaja en condiciones de proceso de baja severidad (temperatura y presión ambiente).

Todos los resultados obtenidos en este proyecto se pueden comparar con resultados de estudios previos de bioconversión con crudo Cerro Negro, bacterias del Consorcio Óptimo (IDEA). Este consorcio también se utilizó para este proyecto en algunas pruebas de bioconversión del crudo Hamaca, observando que no fue tan eficiente para este caso como en el anterior.<sup>(28)</sup> En la bioconversión del crudo Cerro Negro se obtuvo una producción de nafta muy elevada con respecto al crudo Hamaca, esto posiblemente se debe que el crudo cerro negro contiene 70% de residuo de vacío 500°C+, en cambio el crudo Hamaca posee un contenido de residuo 500°C+ de 20%. Esto parece indicar que el proceso de bioconversión de crudos pesados opera eficientemente en crudos con contenido de residuo de vacío 500°C+ superior o igual a 70%.<sup>(28)</sup>

En los tratamientos de bioconversión con GT1 la producción de nafta no fue significativa cuando la carga no era la óptima, pero para los cortes medios en las diferentes cargas la ganancia aumentó significativamente. (Ver Tabla N°8).

**Tabla N° 8. Porcentaje de cortes de las muestras del crudo bioconvertido.**

<b>% Ganancia</b>	<b>CD1</b>	<b>CD2</b>	<b>CD3</b>	<b>CD4</b>	<b>CD5</b>	<b>CDJ2</b>	<b>Crudo Hamaca</b>
<b>%NAFTA</b>	<b>31.58</b>	<b>-15.29</b>	<b>10.03</b>	<b>29.79</b>	<b>-6.16</b>	<b>-24.83</b>	<b>10.07</b>
<b>%JETFUEL</b>	<b>28.39</b>	<b>4.21</b>	<b>70.21</b>	<b>21.14</b>	<b>1.87</b>	<b>50.70</b>	<b>8.56</b>
<b>%DIESEL</b>	<b>-0.05</b>	<b>1.67</b>	<b>28.19</b>	<b>-0.88</b>	<b>-2.35</b>	<b>-22.55</b>	<b>20.40</b>
<b>%GOV</b>	<b>-10.19</b>	<b>16.17</b>	<b>-31.72</b>	<b>-4.87</b>	<b>7.37</b>	<b>24.03</b>	<b>38.78</b>
<b>%RV</b>	<b>-7.44</b>	<b>-24.47</b>	<b>-2.12</b>	<b>-12.35</b>	<b>-8.65</b>	<b>-29.56</b>	<b>22.19</b>

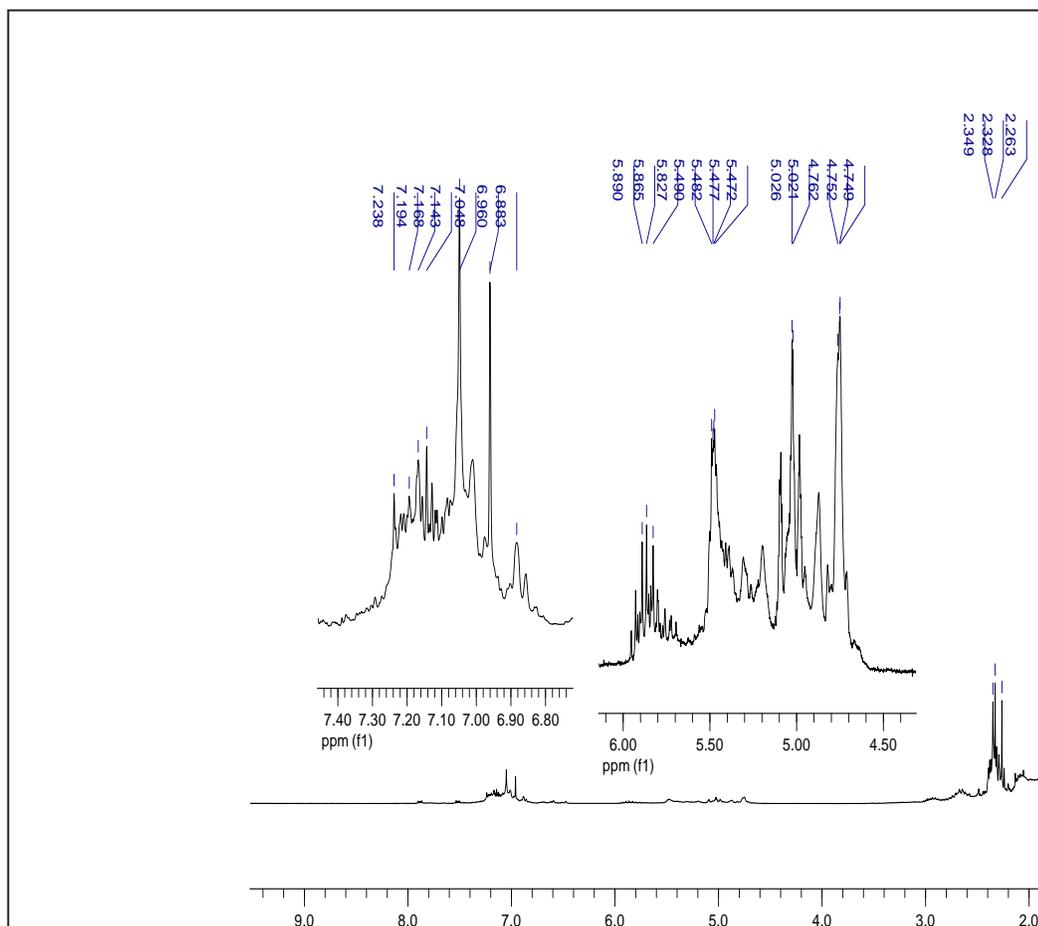
En la tabla N° 9 se representan los contenidos de azufre tanto para el crudo Hamaca como para las muestras biotratadas.

**Tabla N° 9 Porcentaje de azufre de muestras de crudos bioconvertidos.**

<b>CORTES</b>	<b>CD1</b>	<b>CD2</b>	<b>CD3</b>	<b>CD4</b>	<b>CD5</b>	<b>CDJ2</b>	<b>CRUDO HAMACA</b>
<b>%S</b>	<b>3.09</b>	<b>3.11</b>	<b>3.07</b>	<b>3.13</b>	<b>3.1</b>	<b>3.08</b>	<b>3.07</b>

En este proceso no hubo biodesulfuración. (BDS)

En la siguiente figura se presenta un espectro RMNH de de Nafta Virgen



**Fig. N° 29** Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMNH) de la Nafta Virgen.

En los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de Protones realizados a las muestras de nafta virgen y bionafta, no se observaron cambios resaltantes en la estructura molecular promedio del combustible. Los desplazamientos químicos de protones aromáticos y protones alifáticos fueron prácticamente los mismos.

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Se presenta a continuación las conclusiones y recomendaciones originadas del estudio de este Trabajo Especial de Grado

#### **V.I CONCLUSIONES**

- ✓ Se logró producir bionafta a partir de crudos pesados bioconvertidos con bacterias especializadas. El crudo pesado Hamaca presentó un contenido de nafta de 10.07% y el crudo pesado bioconvertido presentó un contenido de nafta de 13,25% lográndose 32% de ganancia del combustible.
- ✓ La Carga óptima definida a partir de los resultados experimentales, fue la correspondiente a 50g de emulsión biotratada.
- ✓ No se observaron cambios de estructura molecular promedio de la bionafta con relación a la nafta virgen. Los estudios de resonancia Magnética Nuclear de Protones no mostraron diferencias significativas en los protones Alifáticos y Aromáticos de la muestra.
- ✓ Se observó que la actividad catalítica para el material GT1 es similar a la del Consorcio Óptimo (IDEA), para la carga de 50g de emulsión biotratada.
- ✓ En este proceso de bioconversión de crudos pesados no se observaron reacciones de biodesulfuración (BDS).
- ✓ Todo parece indicar que ésta tecnología de bioconversión de crudos pesados con bacterias especializadas es más eficiente en crudos enriquecidos con residuos de vacío 500°C+

- ✓ La bioconversión de crudos pesados con bacterias especializadas es un proceso ambientalmente amigable, no genera desechos tóxicos y trabaja a condiciones de baja severidad.

## V.II RECOMENDACIONES

- ✓ Destilar el crudo hamaca hasta obtener un contenido de residuo vacío 500°C+, por encima del 70% y realizar pruebas de bioconversión.
- ✓ Usar un sistema más eficiente de agitación en los procesos de bioconversión de crudos pesados para minimizar los problemas de transferencia de masa y calor. (Usar sistema de agitación helicoidal)
- ✓ Aumentar el volumen de muestra a destilar, para obtener mayor cantidad de nafta para su caracterización.
- ✓ Realizar este estudio con biomaterial GT1 y crudo pesado Cerro Negro y otros crudos pesados de origen variado (bitumen Athabasca, Canadá).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Vladimir L., Córdova J., Spartatus Munoz, Angela De Sisto, Leopoldo Naranjo.”Process for the upgrading of Heavy crude oil, Extra-Heavy crude oil or Bitumens Through the addition of a Biocatalyst”. US Patent Pending 2007/0231870 A1. (Oct 4 2007).
2. Pereira P., Marzin R, Zacarias L, Córdova J, Carrazza J, Mariño M. “Steam Conversion Process and Catalyst”. US Patent 5885441. (1999).
3. Córdova J, Pereira P, Guitián J, Andriollo A, Curilo A, Granadillo F, “Production of Oil Soluble Catalytic Precursors”. U.S Patent 6043182 (2000).
4. Coyle; Catherine L.; Siskin; Michael; Ferrughelli; David T.; Logan; Michael S.P.; Zylstra; Gerben.”Biological Activation of Aromatics for Chemical Processing and/or Upgrading of Aromatic Compounds, Petroleum, Coal, Resid, Bitumen and other Petrochemical Streams”. U.S Patent 6156946. (2000).
5. Mow S. Lin; Eugene T. Premuzic, East Moriches. “Biochemical Transformation of Solid Carbonaceous Material”.U.S.Patent 6294351 B1 (2001).
6. Becher, P. “Emulsiones: teoría y práctica”, Madrid, Editorial Blume, 1972, p. 2.
7. Dekker, M. “Petroleum processing handbook”. Editado por John J: Mc.Ketta, New York, 1992, p. 54.
8. Petróleos de Venezuela S.A. “Glosario de Términos. PDVSA”, 2005.
9. Gillis, Gretchen. “Un yacimiento de Definiciones”. Schlumberger Oilfield Review (Schlumberger) 15, nº 4 (Primavera 2004): 3.
10. Córdova, Josè, Vladimir León, y Spartaco Muñoz. «Manual de procedimiento en la preparación y rompimiento de emulsiones de bitumen en el proceso de biomejoramiento.» Informe Técnico Confidencial, Instituto de Estudios Avanzados (IDEA), Caracas, 2004.
11. Jones, David J., y Peter R. Pujadó.“Handbook of petroleum processing”. pringer,2006.
12. Gary, James H., y Glenn E.” Handerwerk. Petroleum Refining. Tecnology and Economics”. 4ta. Nueva York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

13. Wauquier, J. P. “El Refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación”. Traducido por Ramón Serrano Ortíz. Ediciones Díaz de Santos, 2007.
14. Speight, James G., y Baki Özüm.” Petroleum Refining Processes”. Nueva York: Marcel
15. Dekker, I.Rojas, O.” Actualización en ingeniería de yacimientos. Modulo III Propiedades de los fluidos y Rocas de yacimientos petrolíferos”. Editado por Petróleos de Venezuela S.A. Caracas: Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED), 1995.nc, 2002.
16. Jones, David J., y Peter R. Pujadó.” Handbook of petroleum processing”. pringer,2006.
17. Agencia Internacional de Energía. “Evolution of total production of energy from 1971 to 2005”. International Energy Agency, 2006.
18. Organización de las Naciones Unidas. “Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat.”, World Population Prospects: The 2006 Revision and World Urbanization Prospects: The 2005 Revisión. 2007. <http://esa.un.org/unpp> (último acceso: 29 de Marzo de 2009).
19. Siachoque, y Conde. “Factibilidad técnica de la aplicación de la tecnología de mejoramiento in situ (MIS) en un yacimiento de crudos medianos”. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2003.
20. Ovalles, C., A Hamana, I. Rojas, y R. Bolívar. “Fuel”, 1995.
21. Ovalles, C., A. Rodríguez, y A. Morales. “Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis 10”, n° 12 (1996).
22. Krasuk, Julio H., Fernando J. Silva, Roberto E. Galiasso, y Alfredo Souto. Process for hydroconversion and upgrading of heavy crudes of high metal and asphaltene content. Estados Unidos Patente 4591426. 28 de Marzo de 1986.
23. Pirez, M., y M. Mota. “Morfología y estructura bacteriana.” En Temas de Bacteriología y virología médica, de Universidad del Uruguay.
24. Varela, G., y G. Grotiuz. “Fisiología y Metabolismo Bacteriano”. En *Temas de bacteriología y Virología Médica*, de Universidad del Uruguay, 43-57.
25. Varela, Gustavo. “Fisiología y metabolismo bacteriano”. Cap. 3 de *Temas de*

*bacteriología y virología médica*, de Universidad de la República. Montevideo:Oficina del Libro FEFMUR, 2006.

26. Iáñez, Enrique. “Introducción a la Biotecnología e Ingeniería genética”. 15 de Febrero de 2005. <http://www.ugr.es/~eianez/Biotecnologia/introbiotec.htm> (último acceso: 22 de abril de 2009).

27. Phillip M., Fedorak Julia M., Foght Robinson, Murray R. Gray “Conversion of Heavy Oil and Bitumen to Methane by Chemical Oxidation and Bioconversion” U.S. Patent Pending 526416 (2009).

28. Cordova,J. “Comunicación Personal”.(2008)