



**VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 11**

Número 2 / 2009



**MIEMBROS ACTUALES DEL CEDI**

**Presidente**

Javier Pérez

**Presidente Alterno**

Galanda Morfes

**Secretario**

Luis Tovar

**Secretario Suplente**

Mary Berroterán

**Miembros**

Rosa Elena la Cruz

Rosa Linda Márquez

Xiomara Gutiérrez

Iván Machín

Héctor Pineda

Omayra Delgado

Marianela Arias

Pánfilo Masciangioli

Luis Aquino

Ernesto López

Douglas Ocando

Alí Hernández

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. Microformas disponibles a través de University Microfilms International, 300 N Zeeb Road, Ann Arbor, Mi 48106, EE.UU.

Diseño: Simar A. Rodríguez PDVSA Intevep

Fotografías: Fotos de autores

Impresión: Imprenta Nacional

© 2009, Intevep, S. A.

Hecho el depósito legal de ley

Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor técnico.

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

**ISSN 1315-0855**



## INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES

Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

### En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica;
- revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicas sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

**Idiomas oficiales:** Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

**Derechos de autor:** El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

**Envío de trabajos:** Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevep, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows 95, o superior, o sus similares en Macintosh. Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicas entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial Técnico.

**Título del trabajo:** El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

**Subdivisiones del trabajo:** El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

**Resumen:** Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

**Cuerpo del trabajo:** Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

**Agradecimientos:** Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

**Referencias:** Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se registrarán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias a: 1) monografía, 2) capítulo de una

monografía, 3) publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T.J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom, 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col.. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

**Ilustraciones:** Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones. Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

**Tablas:** Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

**Unidades de medida:** Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

**Pruebas de galera:** Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

**Separatas:** Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

**D**esde la antigüedad, los primeros pobladores que habitaron las cercanías del Lago de Maracaibo y la sección oriental del país, utilizaron un líquido viscoso y mal oliente para impregnar los hachones con los que se alumbraban, calafatear sus canoas, proteger ciertos enseres, así como para el tratamiento de dolores reumáticos, hematomas y otras enfermedades.

Estas emanaciones que afloraban a la superficie se endurecían en forma de asfalto, y a estos afloramientos o rezumaderos naturales fueron lo que nuestros indígenas bautizaron como “mene” o como lo denominó en 1535, Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés en su Historia Natural de las Indias, Islas y Tierra Firme del Mar Océano, “stercus daemonii”. Los más grandes y mejor conocidos de ellos, con el tiempo dieron su nombre a los pueblos que desde la época de la conquista crecieron en su cercanía como: El Mene, Mene Grande, Mene de Mauroa, entre otros.

El terremoto ocurrido el 18 de mayo de 1875 y cuyo epicentro fue la ciudad colombiana de Cúcuta, afectó al Estado Táchira y su intensidad dio lugar a la reactivación de la falla de la Alquitrana y expandió una grieta por donde fluyó un líquido viscoso reconocido cinco años antes como petróleo por el Dr. Carlos González Bona.

El 3 de septiembre de 1878 el Gran Estado de los Andes, Estado Táchira, otorgó a Don Manuel Antonio Pulido Pulido, los derechos exclusivos para la explotación de 100 hectáreas entre Cerro Negro y la hacienda de café La Alquitrana, cerca de Rubio creándose la Compañía Hullera del Táchira, que posteriormente fue denominada como Compañía Nacional Minera del Táchira.

Para 1882, la Compañía Nacional Minera del Táchira perfora el primer pozo petrolero a percusión en Venezuela, el cual fue bautizado con el nombre del Salvador y cuya profundidad total fue de 53 metros. Le siguió el pozo denominado Eureka en 1883, el cual comenzó a producir a los 42 metros, con una producción de 230 litros diarios de crudo. Ya para 1887 los pozos perforados a percusión sumaban ocho.

Entre 1887 y 2010, han transcurrido 123 años de historia petrolera en la República Bolivariana de Venezuela, donde diversos e importantes acontecimientos en el ámbito científico, tecnológico y político, tanto a nivel internacional como nacional, han generado cambios en los métodos de exploración, explotación y refinación de los hidrocarburos, convirtiéndolos en la principal fuente de suministros de energía del mundo, y a Venezuela como una de las principales potencias productoras de este rubro y en camino a ser una de las más importantes generadoras de derivados del petróleo, a través de la conformación de una red de refinerías esparcidas en Venezuela y en varios países del globo.

Una de las principales actividades que motivan al cambio es la investigación. Siguiendo en su afán de contribuir al desarrollo tecnológico y científico de la nación a través de la divulgación de los logros en esta área, esta edición de la revista Visión Tecnológica publica varios trabajos.

En el ámbito de Ambiente e Higiene Ocupacional se incluyen tres artículos técnicos; el primero de ellos corresponde al estudio de factibilidad del uso de productos químicos para el tratamiento microbiológico de aguas de enfriamiento y de inyección, monitoreado por un equipo de bioincrustaciones. La sustentación de la investigación radica en el uso de productos biocidas para el control del crecimiento de las bacterias que circulan en el agua y son capaces de generar taponamiento en los yacimientos y corrosión en líneas y equipos. En otro orden de ideas, se incluye un trabajo de investigación que evalúa la sensibilidad y potencialidad de la utilización de pruebas de fitotoxicidad para determinar el potencial efecto tóxico de compuestos puros o mezclas, que han sido incorporados al suelo a causa de rípios impregnados con fluidos a base de aceite mineral, y poder así determinar el grado de contaminación de los suelos afectados. El último trabajo relacionado con el tema ambiental, propone el desarrollo de una tecnología para el tratamiento y remoción biológica de fenoles en aguas salinas de sistemas de enfriamiento de refinación a bajo costo y con mayor facilidad operacional, respecto a otros procesos para el mismo fin.

En el área de Refinación se presentan dos trabajos técnicos; uno de ellos analiza la electroconversión o electrogasificación de materiales de residuos de carbono, el cual se presenta en su fase embrionaria, y establece este proceso como una alternativa tecnológica en la reducción de volúmenes de coque o residuos de carbono, permitiendo la generación de productos de valor agregado además de la recuperación de materiales ocluidos dentro de la matriz de carbono. El otro trabajo discute el uso de la conversión y remoción electroquímica de moléculas azufradas presentes en los combustibles líquidos, estableciendo que este proceso podría resultar promisorio para el hidrotreatmento con hidrógeno electrolítico de matrices de hidrocarburo.

Finalmente, se presenta un trabajo técnico relacionado con el área de Perforación, mostrando la necesidad de mejorar el producto tecnológico ORIMATITA®, así como otras formulaciones a base de aceite utilizadas en la construcción de pozos en las áreas operacionales de la corporación, con la finalidad de disminuir el daño causado durante la perforación tanto en las herramientas direccionales como en los equipos de superficie.

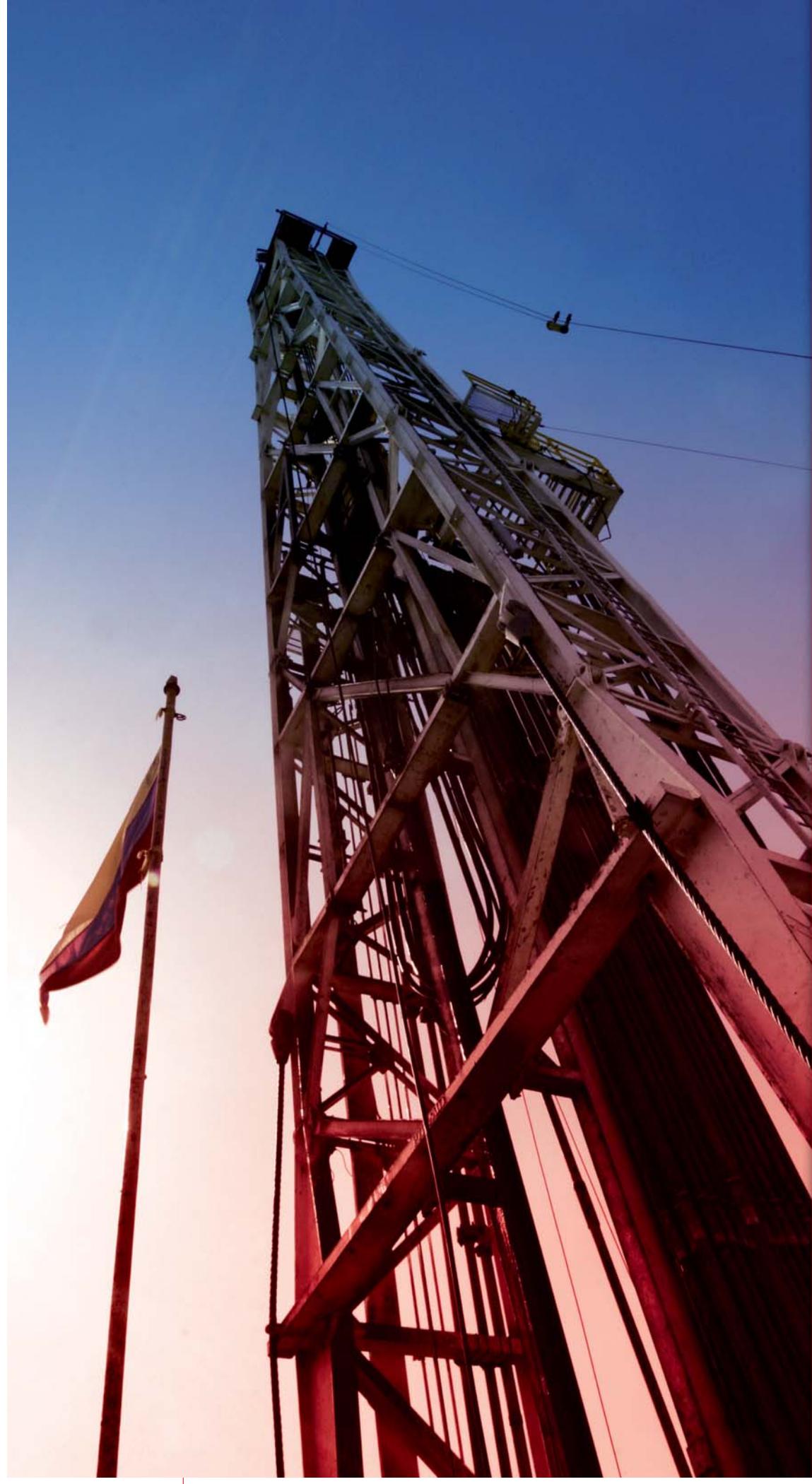
Despedimos entonces esta edición, esperando encontrarlos en la próxima con más aportes novedosos para el mejoramiento de nuestros procesos y maneras de hacer, para crecer y alcanzar las metas del desarrollo nacional.

**Javier Antonio Pérez Arredondo**

Editor Técnico

## TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

- 7 **ELECTROGASIFICACIÓN DE RESIDUOS DE CARBONO. UN CONCEPTO EMERGENTE PARA LA GENERACIÓN DE VALOR EN CONDICIONES POCO SEVERAS**  
*CARBON RESIDUES ELECTRO-GASIFICATION. AN EMERGING CONCEPT TO GENERATE VALUE UNDER MILD CONDITIONS*  
Luis F. D'Elia Camacho, Gladys Noguera, Alejandra López, Yolimar Gandica
- 11 **EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE PRODUCTOS QUÍMICOS PARA TRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO Y AGUAS DE INYECCIÓN MEDIANTE EQUIPO MONITOR DE BIOINCRUSTACIONES**  
*BIOFOULING MONITORING EQUIPMENT FOR THE ASSESSMENT OF THE MICROBIOLOGICAL TREATMENT EFFECTIVENESS OF COOLING AND INJECTION WATERS USING DIFFERENT CHEMICAL PRODUCTS*  
Exmirna Castillo, Luis Torres, Carmen Rivas, Emilys González, Fernando Camacho
- 19 **NUEVA METODOLOGÍA PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE ABRASIVIDAD RELATIVA (IAR) EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN A BASE DE ACEITE**  
*NEW METHODOLOGY TO DETERMINATE THE RELATIVE ABRASIVITY INDEX (RAI) OF OIL BASED DRILLING FLUIDS*  
George Quercia, Domingo Pernía, Richard Rengifo, Freddy Quiroga, Manuel Mas, Nobel Quiaro
- 29 **FITOTOXICIDAD AGUDA DE RIPIOS IMPREGNADOS CON FLUIDOS A BASE DE ACEITE MINERAL EN CONDICIONES DE LABORATORIO**  
*ACUTE PHYTOTOXICITY OF DRILLING CUTTINGS IMPREGNATED WITH MINERAL OIL BASED FLUIDS UNDER LABORATORY CONDITIONS*  
Ezequiel Zamora, José Vicente García
- 37 **CONVERSIÓN ELECTROQUÍMICA DE MOLÉCULAS AZUFRADAS PRESENTES EN COMBUSTIBLES LÍQUIDOS: ELECTROPOLIMERIZACIÓN VS. HIDRÓGENO ATÓMICO ELECTROLÍTICAMENTE ADSORBIDO SOBRE PALADIO (PD-H\*)**  
*ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF CONTAINED SULPHUR COMPOUNDS IN LIQUID FUELS: ELECTROPOLYMERISATION VS. ATOMIC HYDROGEN ELECTROLYTICALLY ADSORBED ON PALLADIUM (PD-H\*)*  
Luis F. D'Elia Camacho, Jorge Moncada, Yolimar Gandica, Víctor Báez
- 45 **REMOCIÓN BIOLÓGICA DE FENOLES EN AGUAS SALINAS DE SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO DE REFINERÍAS**  
*BIOLOGICAL REMOVAL OF PHENOLS IN SALT WATERS OF REFINERY COOLING SYSTEMS*  
Carmen Rivas, Exmirna Castillo, Gabriela Rivas, Aniuska Leal, Delia López, Víctor Londoño, Fernando Camacho
- 53 **ÍNDICE DE AUTORES**



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

## ELECTROGASIFICACIÓN DE RESIDUOS DE CARBONO. UN CONCEPTO EMERGENTE PARA LA GENERACIÓN DE VALOR EN CONDICIONES POCO SEVERAS

### RESUMEN

Luis F. D'Elia Camacho  
PDVSA Intevp

Gladys Noguera  
PDVSA Intevp

Alejandra López  
PDVSA Intevp

Yolimar Gandica  
PDVSA Intevp

La electroconversión o electrogasificación de materiales de carbono ha sido demostrada a escala laboratorio bajo condiciones poco severas de temperatura y presión. El concepto novedoso en fase embrionaria establece una alternativa tecnológica con impacto concomitante en: (i) reducción de volúmenes de coque o residuos de carbono, (ii) generación de productos de valor agregado ( $H_2$  y  $H_2/CO$ ) y (iii) recuperación de metales ocluidos dentro de la matriz de carbono. El rendimiento a productos ( $H_2$ ,  $H_2/CO$  y metales recuperados) y, por ende, la eficiencia de la electrogasificación de coque Petro Anzoátegui y Flexicoque Amuay, dependen de las propiedades fisicoquímicas-texturales del material de carbono, así como también de la perturbación electroquímica.

### CARBON RESIDUES ELECTRO GASIFICATION. AN EMERGING CONCEPT TO GENERATE VALUE UNDER MILD CONDITIONS

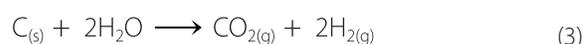
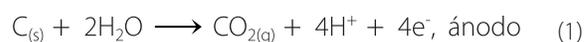
#### ABSTRACT

*Technical feasibility of carbon materials or solid carbon residues electrogasification has been shown in lab scale under mild conditions. This emerging concept impacts on: (i) pet coke and carbon residues conversion; (ii) high value product generation ( $H_2$ ,  $H_2/CO$  and recovered metals) and (iii) recovery of metals occluded in the carbonaceous matrix. Product yielding of electrogasification of Petro Anzoátegui pet coke and Amuay Flexi coke depends on the material physicochemical/textural properties as well as on the electrochemical perturbation.*

**E**n el negocio de refinación se generan grandes cantidades de residuos o subproductos tales como coque y azufre, y en la medida que los crudos a procesar son de carácter pesado o extrapesado la producción de este tipo de residuos es indiscutiblemente mayor. En el circuito refinador las unidades de coquificación retardada y flexicoquificación son consideradas las principales fuentes de coque, donde el rendimiento a este residuo es aproximadamente un orden de magnitud mayor para la coquificación. El coque combustible es empleado en centrales térmicas e industrias cementeras; sin embargo, su demanda ha experimentado un descenso en los consumidores tradicionales. Una alternativa para el aprovechamiento del coque de petróleo es la gasificación, la cual ha sido una tecnología disponible desde principios del siglo pasado que en sus orígenes se empleaba principalmente para procesar carbón. La gasificación del carbón o coque posee algunas desventajas: (i) elevadas temperaturas y presiones de operación y (ii) emisiones de gases tóxicos-cenizas que demandan la purificación de

los productos en unidades de separación, por lo cual se hace necesaria la búsqueda de nuevas vías de conversión eficientes bajo condiciones menos severas.

Un proceso alternativo bajo condiciones moderadas se basa en la conversión de carbón mineral-vegetal vía electroquímica, demostrada hace tres décadas por Coughlin y Farooque [1,2]. La reacción en cuestión involucra la transformación de una suspensión de carbón mineral-vegetal o slurry por la aplicación de un potencial eléctrico, según:



La conversión electroquímica de carbón es un proceso termodinámicamente favorable para la producción de hidrógeno, comparado con la electrólisis del agua: 0,21 V vs. NHE (*Normal Hydrogen Electrode*), mientras que la electrólisis del agua requiere de un potencial de 1,23 V vs. NHE. Sin embargo, experimentalmente, se ha encontrado que es necesaria la aplicación de un potencial superior al valor teórico, entre 0,8 y 1 V vs. NHE, para que la electrogasificación proceda a temperatura ambiente.

Este proceso electroquímico se podría efectuar a temperaturas moderadas y a presión ambiental, a diferencia de la gasificación tradicional para la producción de hidrógeno que opera a altas temperaturas ( $\geq 800$  °C) y presiones elevadas. Adicionalmente, no requiere el uso de oxígeno como reactivo y los productos gaseosos son esencialmente libres de impurezas como cenizas y compuestos azufrados. Al igual que cualquier otro fenómeno de gasificación, la electrogasificación involucra la producción estequiométrica de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, el hecho de llevar a cabo las reacciones en condiciones poco severas de operación (en un medio líquido a bajas temperaturas y presiones) podría presentar ciertas ventajas en cuanto al manejo, disposición y transformación del  $\text{CO}_2$  en condiciones igualmente poco severas. Adicionalmente, según el potencial o corriente aplicada, la electrogasificación de coque podría ser una vía atractiva para la producción de gas de síntesis y su posterior transformación.

Un aspecto importante de esta reacción es que la reactividad del carbón, y por tanto la eficiencia del proceso, depende de las condiciones de operación como medio de reacción [3-5] (electrolítico soporte y tipo de material carbonoso), temperatura [6] y material electrocatalítico [7,8]. Por otra parte, el estado del arte en el área indica que no existen aplicaciones que demuestren el concepto para la electrogasificación de coque del petróleo y residuos carbonosos de refinación para generación de valor en la cadena, a excepción del proceso que recientemente PDVSA Intevep ha sometido a protección intelectual [9].

El objetivo del presente trabajo es demostrar la viabilidad técnica del concepto de electrogasificación de coque y flexicoque a 40 °C y presión atmosférica, perfilándolo como una vía emergente e innovadora para la conversión de coque o algún otro residuo de carbono sólido con impacto concomitante en: (i) reducción de volúmenes de coque o residuos de carbono, (ii) generación de productos de valor agregado ( $\text{H}_2$  y posiblemente  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) y (iii) recuperación de metales ocultos dentro de la matriz de carbono.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de coque Petro Anzoátegui y Flexicoque Amuay fueron pretratadas mediante un proceso de calcinación a 250 °C en aire. Los productos obtenidos se molieron mecánicamente y tamizaron para obtener un material de tamaño de partícula entre 53 y 106  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, el coque fresco no fue tratado térmicamente pero sí molido y tamizado para obtener un material con intervalo de tamaño de partícula similar.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en un reactor electroquímico típico de un compartimento y tres electrodos [10] en soluciones desgasificadas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M y suspensiones del material de carbono, empleando platino (21,5  $\text{cm}^2$  de área geométrica) como electrodo de trabajo y secundario, y un SCE (*Saturated Calomel Electrode*) como electrodo de referencia.

Para la electrólisis a potencial controlado, el reactor electroquímico fue sellado bajo atmósfera de nitrógeno y el producto gaseoso generado, aplicando 1,3 V vs. SCE por 5 h, fue atrapado en una solución saturada de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . La suspensión (después de reacción) fue filtrada y el contenido de V y Ni en la solución de filtrado fue determinado por ICP-OES (Plasma Inductivamente Acoplado-Espectroscopia de emisión óptica).

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Fig. 1 muestra las voltametrías cíclicas para las diferentes suspensiones (0,085 g/ml) de coque Petro Anzoátegui fresco, pretratado y la solución blanco ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M). Las

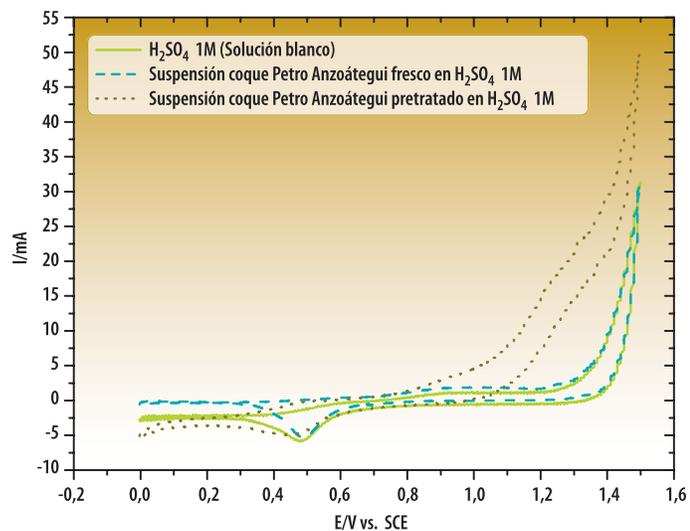


Fig. 1. Respuestas voltamétricas de Pt en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y suspensiones de coque Petro Anzoátegui fresco y pretratado, 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y 40 °C

respuestas electroquímicas de las suspensiones de coque muestran una diferencia significativa cuando son comparadas con las de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, las corrientes generadas a partir de los 0,8 V vs. SCE se incrementan considerablemente cuando la suspensión de coque se expone al campo eléctrico, comparado con el blanco. Fundamentado en la primera ley de Faraday, inequívocamente, se establece que las corrientes generadas son producto de la descomposición del material de carbono suspendido en la solución acuosa, así como también de posibles intermediarios oxidados generados en la reacción [3]. Sin lugar a dudas, la electrogasificación de coque a 40 °C y presión atmosférica es mucho más prominente cuando el material es tratado (comparado con el fresco), lo cual se atribuye a cambios de porosidad y área superficial del material que lo hacen mucho más reactivo. Análisis de las áreas Brunauer Emmett Teller (BET) medidas con  $\text{CO}_2$  confirman el hecho, ya que el tratamiento térmico genera el incremento de área BET desde 145 hasta 269  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

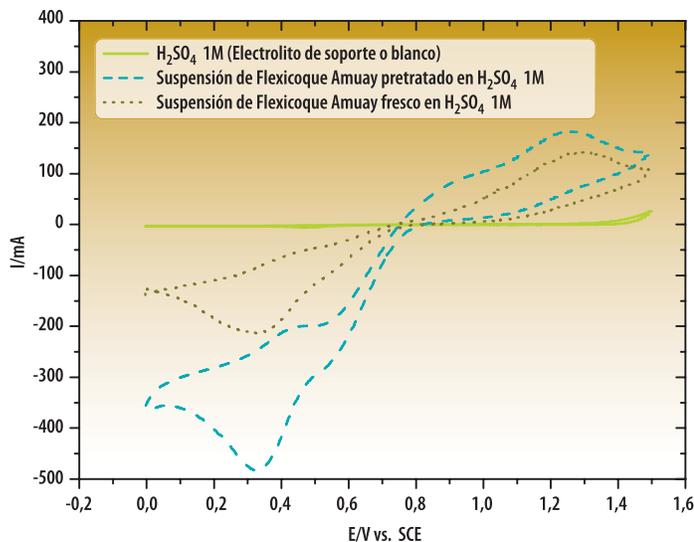


Fig. 2. Respuestas voltamétricas de Pt en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y suspensiones de Flexicoque Amuay fresco y pretratado, 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y 40 °C

De igual forma (empleando el mismo sistema y bajo las mismas condiciones), se estudió el comportamiento voltamétrico de diferentes suspensiones (0,085 g/ml) de flexicoque Amuay fresco y pretratado (Fig. 2). La Fig. 2, nuevamente, muestra que las corrientes generadas para el flexicoque pretratado son considerablemente mayores; adicionalmente, se muestra la aparición de señales posiblemente debido a reacciones redox de los metales contenidos en el coque (es conocido que este material tiene un alto contenido de metales 8,93% V; 0,66% Ni y 0,64% Fe). Las corrientes generadas y por ende la electrogasificación para las suspensiones de flexicoque son mayores que las de coque, lo cual se soporta en que el alto contenido metálico podría elevar la reactividad electroquímica del flexicoque, además de las reacciones redox propias de los metales presentes.

La producción potenciostática a 1,3 V vs. SCE por 5 h del  $\text{CO}_2$  fue corroborada mediante su captura en solución saturada de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Al transcurrir la reacción electroquímica se detecta la formación de un sólido blanco en la solución, debido a la precipitación del  $\text{CO}_2$  en medio básico, como  $\text{BaCO}_3$ . Lo antes expuesto demuestra cualitativamente la producción de  $\text{CO}_2$  y, por ende, de  $\text{H}_2$  (según la ecuación 3), así mismo, refuerza el hecho de la electrogasificación de coque o flexicoque establecida a través de las mediciones voltamétricas. Experimentalmente, no se determinó la cantidad de  $\text{H}_2$ , ya que la cuantificación o detección de  $\text{CO}_2$  es una demostración directa e inequívoca del concepto de conversión del material de carbono. Sin embargo, es

necesario resaltar que la cuantificación del  $\text{H}_2$  es un factor determinante, (bajo consideración en las pruebas actuales de laboratorio) para igualmente demostrar el concepto como una vía concomitante para la producción electroquímica de  $\text{H}_2$ .

Adicionalmente, se evaluó la eficiencia del proceso de electrogasificación en la remoción de los metales contenidos en la matriz carbonosa, fenómeno concomitante a la producción de productos gaseosos. Después de la reacción de electrogasificación de la suspensión 0,25 g coque Flexicoque tratado/ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M (6768 ppm de V y 339 ppm de Ni, ppm=mg de metal/kg de coque) a 1,3 V vs. SCE por 5 h, se determinó que el contenido de metales en la solución equivalía a remociones de metales aproximadamente entre 80 y 90% para V y de Ni de la matriz de coque. Con la finalidad de descartar la extracción de los metales por el simple contacto del material de carbono con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M (extracción líquido-sólido), se dejó el flexicoque tratado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 40 °C por 5 h sin someterlo a ningún campo eléctrico. El resultado obtenido indica que la remoción o recuperación de metales de la matriz de flexicoque es aproximadamente 10% menor, comparado al obtenido para la experiencia con la aplicación de un potencial eléctrico. Basado en lo antes descrito, indiscutiblemente la recuperación del metal es debida al fenómeno paralelo de la electrogasificación del material de carbono y una posible desestabilización adicional de la matriz de carbono que fomenta la liberación de los metales ocluidos y no al simple fenómeno de extracción líquido-sólido.

## CONCLUSIONES

La electrogasificación de coque ha sido probada a 40 °C y a presión atmosférica, estableciéndose como una vía emergente e innovadora para la conversión de coque o algún otro residuo de carbono sólido impactando: i) reducción de volúmenes de coque o residuos de carbono, (ii) generación de productos de valor agregado (H<sub>2</sub> y posiblemente H<sub>2</sub> / CO) y (iii) recuperación de metales ocluidos dentro de la matriz de carbono.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA Intevep por el permiso para la publicación del presente trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Coughlin, R.; Farooque, M. Hydrogen production from coal, water and electrons. *Nature*. 1979 May; 279 (5711 Suppl): 301-303.
- [2] Coughlin, R.; Farooque, M. Thermodynamic, Kinetic, and Mass Balance Aspects of Coal-Depolarized Water Electrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1982 May; 10 (6 Suppl): 729-736.
- [3] Park, S. Electrochemistry of Carbonaceous Materials and Coal. *J. Electrochem. Soc.* 1984 September; 131 (9 Suppl): 363-373 C.
- [4] Farooque, M.; Coughlin, R. Electrochemical gasification of coal (investigation of operating conditions and variables). *J. Appl. Electrochem.* 1980 November; 10 (6 Suppl): 729-736.
- [5] Baldwin, R.; Jones, K.; Joseph, J.; Wong, J. Voltammetry and electrolysis of coal slurries and H-coal liquids. *Fuel*. 1981 August; 60 (8 Suppl): 739-743.
- [6] Jin, X.; Botte, G. Feasibility of hydrogen production from coal electrolysis at intermediate temperatures. *J. Power Sources*. 2007 September; 171 (2 Suppl.): 826-834.
- [7] Patil, P.; De Abreu, Y.; Botte, G. Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials. *J. Power Sources*. 2006 July, 158 (1 Suppl.): 368-377.
- [8] Sathe, N., Botte, G. Assessment of coal and graphite electrolysis on carbon fiber electrodes. *J. Power Sources*. 2006 October; 161 (1 Suppl.): 513-526.
- [9] D'Elia, L.F. Inventor; López, A. Inventora; Noguera, G. Inventora; Intevep S.A., beneficiario. Improved electro gasification process using pre treated pet coke. Estados Unidos, patente sometida No. US 12/122,766. 2008.
- [10] Denuault, G.; Sosna, M.; Williams, K-J. *Handbook of Electrochemistry*. 1era ed. Zoski C. G. Editora; Nuevo México: Elsevier; 2007, 432-458 p.

## EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE PRODUCTOS QUÍMICOS PARA TRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO Y AGUAS DE INYECCIÓN MEDIANTE EQUIPO MONITOR DE BIOINCRUSTACIONES

### RESUMEN

Exmirna Castillo  
PDVSA Intevep

Luis Torres  
PDVSA Intevep

Carmen Rivas  
PDVSA Intevep

Emilys González  
PDVSA Intevep

Fernando Camacho  
PDVSA Intevep

Es de interés para la industria del petróleo y gas el control biológico de las aguas que alimentan los sistemas de enfriamiento de las plantas y de las aguas de inyección para disposición final en pozos receptores. Para ello, se utilizan productos biocidas, los cuales controlan el crecimiento de las bacterias que circulan en el agua y pueden ser responsables del taponamiento de los yacimientos y corrosión en líneas y equipos.

En este trabajo, se presenta una metodología para la evaluación de productos biocidas. Esta metodología incluye un equipo desarrollado en PDVSA Intevep que puede ser acoplado al sistema en estudio y alimentado continuamente con el agua de enfriamiento o agua de inyección a fin de evaluar la efectividad del tratamiento. Se demuestra la ventaja de la utilización de un circuito monitor de bioincrustaciones aplicado a casos específicos en la industria petrolera, con el cual se puede obtener información sobre las variaciones diarias de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos en el sistema, evaluar la eficiencia de programas de inyección (por choque o continuo), y establecer de manera simultánea la efectividad de diferentes productos biocidas sobre poblaciones bacterianas planctónicas y sésiles. Así mismo, es posible determinar la velocidad de corrosión.

### BIOFOULING MONITORING EQUIPMENT FOR THE ASSESSMENT OF THE MICROBIOLOGICAL TREATMENT EFFECTIVENESS OF COOLING AND INJECTION WATERS USING DIFFERENT CHEMICAL PRODUCTS

#### ABSTRACT

*The biological control of supplied waters to cooling plants and waste water injection systems (for their final disposal in wells) is of interest for the oil and gas industry. In order to reach this, biocides are commonly used, to control the bacteria growth present in the water which may be responsible of the reservoirs plugging and corrosion in pipes and equipments.*

*In this work, a methodology for biocides evaluation is described. Such methodology includes a device developed by PDVSA Intevep which can be installed using cooling water as well as produced waters that will be injected for testing each biocide treatment program. Advantages of using this bio-incrustations monitoring circuit, employed for specific activities, are also shown.*

*Through this device it is possible to obtain relevant daily monitoring data of physicochemical and microbiological parameters, to evaluate the injection programs effectiveness (by batches or continuously), and to determinate the corrosion rate and to compare simultaneously the effect of several biocides products on planktonic and sessile bacterial populations.*

**A**lgunos compuestos químicos, tales como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y ácidos orgánicos e inorgánicos producidos por microorganismos, pueden acelerar procesos de corrosión en superficies metálicas. Una biopelícula puede considerarse como una acumulación de depósitos de naturaleza biológica en la superficie de los materiales, que pueden contener micro y macroorganismos [1].

La importancia de la actividad de los microorganismos en estos procesos corrosivos, se demuestra en numerosas investigaciones, en las cuales, los aceros inoxidables utilizados en la industria petrolera y petroquímica sufren daños severos que impactan negativamente a los diferentes procesos. Un ejemplo es el crecimiento de organismos incrustantes en

los sistemas de enfriamiento. Para el control del crecimiento de estos organismos en los sistemas de transporte de agua se utilizan biocidas. Estos contienen uno o más compuestos activos; tales como: aldehídos, compuestos de amonio cuaternario, aminas, alógenos, entre otros [2, 3, 4, 5].

La estimación, control y prevención de estos organismos abarca un amplio espectro de actividades técnicas. Existen diferentes opciones para el control, entre ellas: la protección anódica y catódica, la selección apropiada de materiales, la inyección de productos químicos y la aplicación de recubrimientos internos y externos. La efectividad de los tratamientos se puede medir a través de una variedad de técnicas destinadas a determinar la naturaleza corrosiva

del sistema entre las cuales tenemos: la tasa de pérdida del metal de las superficies en contacto con el agua y los análisis químicos y microbiológicos de las aguas y sedimentos en las instalaciones. Algunos métodos pueden ser utilizados mediante un monitoreo directo y constante del proceso. En este sentido, en Intevep se ha diseñado un equipo monitor de bioincrustaciones que ha sido utilizado en diversos sistemas operacionales de PDVSA, el cual permite llegar a una conclusión confiable sobre la estimación de la abundancia de los micro y macroorganismos presentes en el sistema, la efectividad del tratamiento químico, las adherencias que permanecen en las superficies del metal luego del tratamiento y la velocidad de corrosión del sistema en las conexiones del equipo de prueba [6, 7, 8, 9].

## METODOLOGÍA

### Diseño y construcción del circuito para evaluaciones de productos biocidas

Con la finalidad de estudiar la eficiencia de los diferentes productos biocidas para inhibir el crecimiento de biocapas en la superficie interna de las instalaciones de enfriamiento, así como en líneas de transporte de aguas de inyección, se diseñó y construyó un circuito de prueba, el cual se ubica a

la salida de las bombas de agua que alimentan al sistema de enfriamiento o en las tuberías del sistema de inyección de agua para disposición final.

Un monitor de bioincrustaciones es un sistema conformado por celdas de plástico, dentro de las cuales se colocan "conchas" o secciones cilíndricas de acero al carbono o del material de sistema de enfriamiento, como por ejemplo aleaciones cuproníquel y llaves de paso que permiten regular el flujo de agua en cada celda. El montaje se ha concebido teniendo como objetivo la posibilidad de evaluar, simultáneamente, el desempeño de todos los productos que participen en los estudios. Por otro lado, para garantizar la reproducibilidad de los resultados, el sistema permite conducir pruebas por duplicado, para lo cual, se instalan dos celdas por cada producto evaluado, además de las celdas de referencia en las cuales no se aplica ningún producto.

La evaluación se realiza en dos etapas: en la primera (etapa inicial), se permite la formación de biocapa (material compuesto por colonias de bacterias y material polimérico extracelular) sobre la superficie de conchas metálicas (o cupones cilíndricos); por lo cual, no se aplica ningún tratamiento químico al circuito. Esta fase, en general, tiene una duración de 30 a 45 días. En la segunda etapa, se aplica de manera independiente cada producto biocida en dos celdas del sistema, mientras que

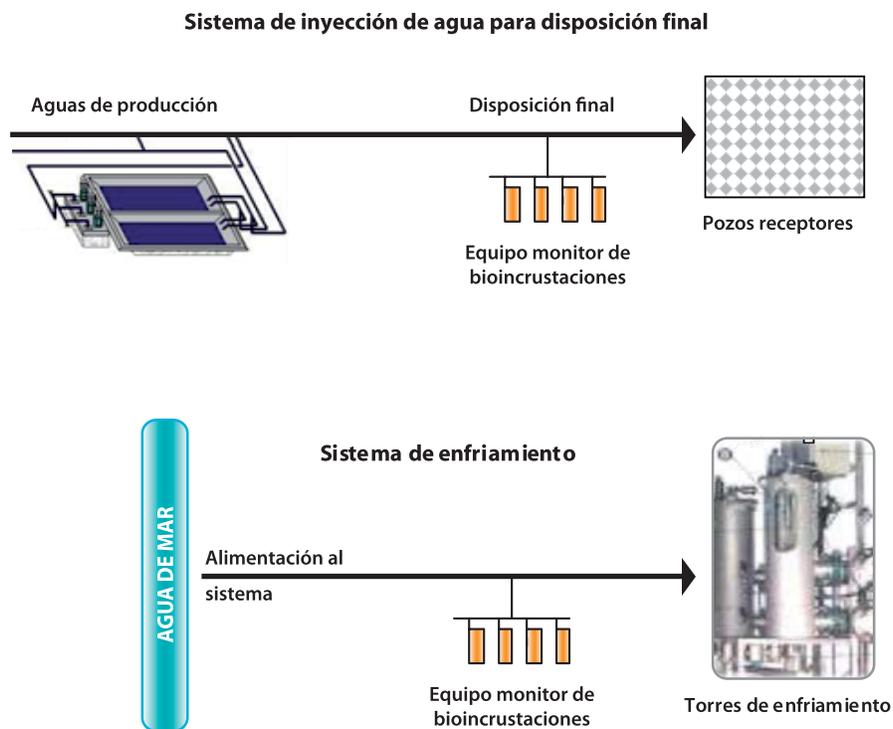


Fig. 1. Ubicación del equipo monitor para evaluar la efectividad de productos biocidas en sistemas de enfriamiento o de inyección de aguas para disposición final

las celdas predeterminadas como sistemas de referencia (blancos o control), se mantienen sin inyección de biocida.

El producto biocida es colocado por cada empresa suplidora en un sistema dispensador con bombas dosificadoras y sistema de control de dosificación (Fig. 1).

### Prueba de evaluación de productos biocidas empleando el circuito

En la primera etapa (fase de formación de la biocapa), se realiza el seguimiento a la calidad del agua considerando parámetros, tales como: pH, bacterias planctónicas aeróbicas y anaeróbicas (específicamente anaeróbicas totales y sulfatorreductoras), temperatura, salinidad, conductividad eléctrica y sólidos disueltos. En la segunda etapa (fase de aplicación de los productos de acuerdo con el programa propuesto por cada empresa), se realiza el seguimiento diario a la población bacteriana planctónica y se controla el caudal de agua en cada una de las celdas. Las determinaciones se realizan a la salida de cada celda de manera independiente. Al finalizar la prueba se evalúan las “conchas”, lo que incluye la medición del espesor de la biocapa formada, evaluación de naturaleza del macrofouling adherido, así como el desprendimiento de biocapa y la velocidad de corrosión.

La aplicación de los productos se realiza de manera continua o por “choques” de acuerdo con el programa de inyección establecido por cada empresa (Tabla 1).

### Análisis realizados

#### Microbiológicos

Se determina el contenido de bacterias aerobias totales (UFC/ml), anaerobias facultativas (UFC/ml) y sulfatorreductoras (Bact/ml) con incubación a 30 °C. Se utilizan medios selectivos para los diferentes tipos de microorganismos anteriormente mencionados, presentes en la columna de agua. En estas determinaciones se aplican normas ISO y NACE [10, 11].

#### Medición del flujo de agua

Para determinar el flujo de la línea de alimentación a la salida de cada celda en el sistema y de las líneas de dosificación, se mide el volumen de agua en función del tiempo, utilizando para ello un cilindro graduado. Se utiliza el mismo recipiente para todas las celdas.

#### Espesor de la biocapa

El espesor de la biocapa formada sobre la superficie metálica se mide con un Vernier. La medida se expresa en porcentaje de biocapa formada, respecto al espesor de la pared del tubo.

**Tabla 1. Programa de inyección de cada producto biocida utilizado en sistemas de enfriamiento o inyección de aguas para disposición final**

PRODUCTO	PROGRAMA DE INYECCIÓN
A	Choque: interdiario x 4 horas
B	Choque: interdiario x 24 horas
C	Choque: interdiario x 24 horas
D	Continua
E	Choque: interdiario x 12 horas

### Naturaleza del macrofouling adherido a las celdas

Para observar la naturaleza del macrofouling adherido se utiliza una lupa estereoscópica.

### Velocidad de corrosión

Para estimar velocidad de corrosión, se sigue el procedimiento establecido en la norma ASTM G1-03. Este protocolo consiste en colocar “conchas” de cuproníquel en una solución de ácido clorhídrico (previamente burbujeada con nitrógeno) de 1 a 3 minutos a una temperatura de 25 °C. Luego, se lavan las conchas con agua destilada, se secan y se observa la limpieza del material. Si se observan depósitos en el material, se repite el procedimiento de limpieza. Luego, se pesan las conchas y, con las dimensiones y el peso previo de cada concha, se determina mediante una ecuación la velocidad de corrosión general [12].

Para ilustrar la aplicación del circuito de prueba desarrollado por Intevep, a continuación, se presentan los resultados obtenidos en una prueba de evaluación de biocidas con el circuito instalado en la entrada de agua del sistema de enfriamiento en una Refinería de Venezuela.

### RESULTADOS

Como una medida de la efectividad de los biocidas, se realizó el seguimiento a la población bacteriana planctónica en las celdas del sistema experimental. Se observó que para el caso del producto de la empresa C, luego de la aplicación del pulso de biocida con un programa de inyección continua, hubo una disminución de la población bacteriana de dos órdenes de magnitud con respecto al agua sin tratamiento o control; es decir, de  $10^3$  Bact/ml disminuyó a  $10^1$  Bact/ml. En el programa de inyección por “choques” utilizado por las empresas A, B, D y E, se observó que, previo al pulso de producto, el título de bacterias se encontraba en el orden de  $10^3$  Bact/ml. Luego de iniciada la inyección, el crecimiento

disminuyó por debajo de  $10^1$  Bact/ml, con ciertos repuntes en el crecimiento de la población que pueden asociarse al programa de inyección por choques, en el cual se podría esperar la máxima reducción de la población bacteriana planctónica en el momento en el cual se aplica el choque de producto (Fig. 2).

El mantener constante el caudal de alimentación en cada celda es uno de los factores que garantiza que la formación

de la biocapa sea homogénea y que permita que la aplicación del producto pueda ser adecuadamente evaluada. En este sentido, se ajustó y controló diariamente el flujo de agua a la entrada de cada ramal, el cual fue de 2 l/min. Cada empresa suplidora verificó y controló el caudal de biocida aplicado para garantizar la inyección de la dosis recomendada. Se observó que el sistema de inyección permite mantener la dosis muy cercana a la recomendada por cada empresa suplidora (Fig.3).

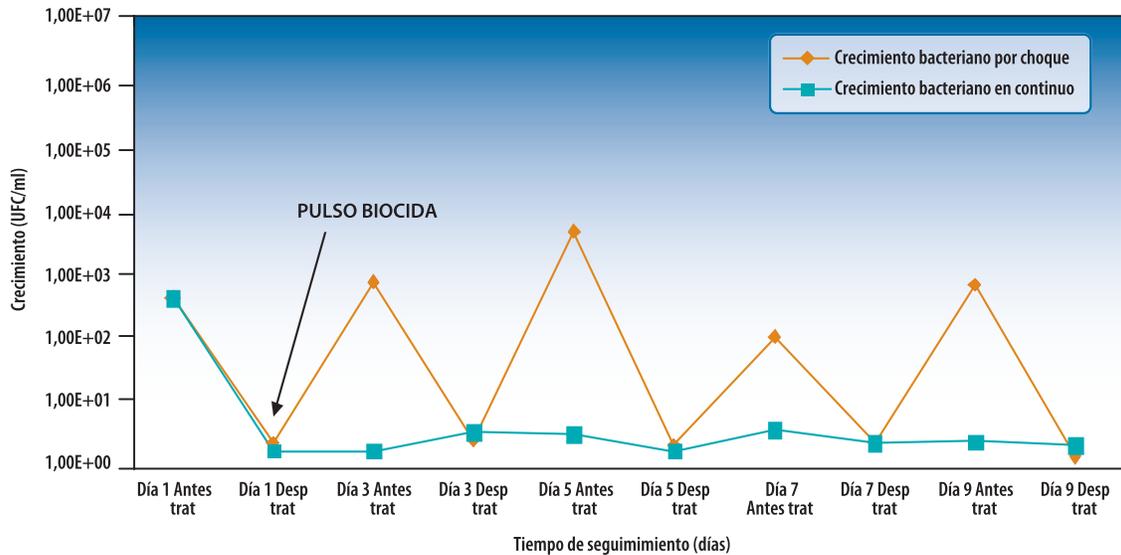


Fig. 2. Resultado de la evaluación de la aplicación de biocidas de acuerdo con el programa de inyección (choques o continuo) en una prueba realizada en una refinería en Venezuela

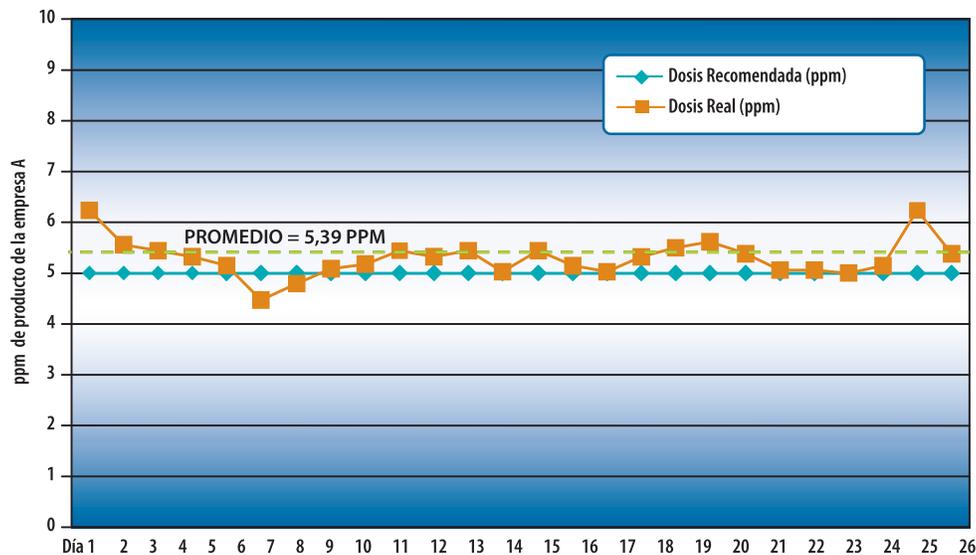


Fig. 3. Dosificación del producto de la empresa A en la evaluación de biocidas en una refinería en Venezuela

Una vez concluida la prueba, se determinó el efecto del producto sobre la biocapa formada o adherida a la superficie interna del material del circuito. Para ello, se realizaron las medidas del espesor de la biocapa, observándose que, para el caso de las celdas tratadas con los diferentes productos biocidas, el espesor promedio de la biocapa formada representaba un 45% del espesor que se generó en las celdas de control, a excepción del caso del producto químico de la empresa E, en donde se observó tendencia al desprendimiento del material adherido y el espesor de la biocapa formada representaba un 37,6%. Esto demuestra una clara inhibición en el crecimiento de la biopelícula, a consecuencia de la actividad biocida de los diferentes productos (Fig. 4).

Con la finalidad de determinar la naturaleza del macrofouling adherido a las celdas, se realizaron observaciones con lupa estereoscópica. Para el caso de las celdas sin tratamiento (controles) se observó gran variedad de macroorganismos (Tabla 2) y se confirmó la formación de la biopelícula polimérica la cual facilita la adherencia de organismos a la superficie interna de la tubería. En las celdas tratadas con los productos biocidas, en general, se observó menor diversidad, en comparación con la capa formada en las celdas de control, lo cual indica la efectividad del tratamiento aplicado sobre las poblaciones de macroorganismos presentes en el cuerpo de agua (Fig. 5).



Fig. 4. Evaluación de la biocapa formada en cada celda

El monitoreo de la corrosión es una parte integral de los programas de tratamiento de agua. Su medición, control y prevención abarca un amplio espectro de actividades técnicas. La estimación de la corrosión emplea una gran variedad de técnicas destinadas a determinar qué tan corrosiva es el agua y su composición para con los materiales

Tabla 2. Naturaleza del macrofouling adherido a las celdas

TAXA	CONTROL	PRODUCTO C	PRODUCTO E	PRODUCTO A	PRODUCTO B	PRODUCTO D
Macroalgas	+++++			++	+++	+
Crustáceos	+++			++	+++	++
Balanos crustáceo incrustante			++	++		+++
Caracoles	++		+			
Moluscos	++	++	+++			++
C. rhizophorae		+++			++++	
Celenterados	++++					
P. cyanobacter	+++					
Microalgas perifiton	+++	++++	++++	++++	++++	+++
Esq. poliqueto	++		++		++	++
Esponjas	++		++			
Biopelículas polímero	+++++	++++	++++	++++	++++	+++

Leyenda: + escasa ++ medianamente moderada +++ moderada ++++ abundante +++++ muy abundante

de la instalación y a qué tasa o rapidez se experimenta la pérdida de metal. En este sentido, se aprovechó el montaje del circuito con las conchas metálicas y se determinó al final de la experiencia la velocidad de corrosión por efecto de la aplicación de los biocidas, siguiendo la técnica de



Fig. 5. Presencia de macroorganismos o invertebrados en el sistema

pérdida de peso. Los valores de tasa de corrosión para las conchas correspondientes a la celda control y a las conchas tratadas con el producto de la empresa E presentaron valores de 0,08 y 0,04 mm/año, respectivamente, los cuales entran en el rango de corrosión severa según la escala internacionalmente usada [12] (ver Tabla 3). Para el caso de las conchas tratadas con el producto de la empresa D, el valor fue de 0,005 mm/año, el cual se encuentra en el rango de corrosión media, la diferencia de peso de estas conchas dio un valor negativo lo cual indica que hubo pérdida de material metálico de las conchas. El producto de la empresa C presentó un valor de 0,001 mm/año el cual se encuentra en el rango de corrosión insignificante.

## CONCLUSIONES

1. Se demostró la efectividad del sistema de prueba diseñado en Intevep para la evaluación y selección de biocidas aplicados en el tratamiento de aguas en sistemas de enfriamiento y en los sistemas de inyección de aguas de PDVSA.
2. El circuito de prueba permite realizar seguimiento a parámetros fisicoquímicos y microbiológicos en tiempo real, evaluar la eficiencia del programa de inyección sugerido por la empresa suministradora del producto y la evaluación simultánea de la efectividad de diferentes productos biocidas sobre las poblaciones bacterianas planctónicas y sésiles, adicionalmente, permite la posibilidad de determinar la velocidad de corrosión, lo cual ayuda a proteger las instalaciones de los diferentes procesos de la industria.

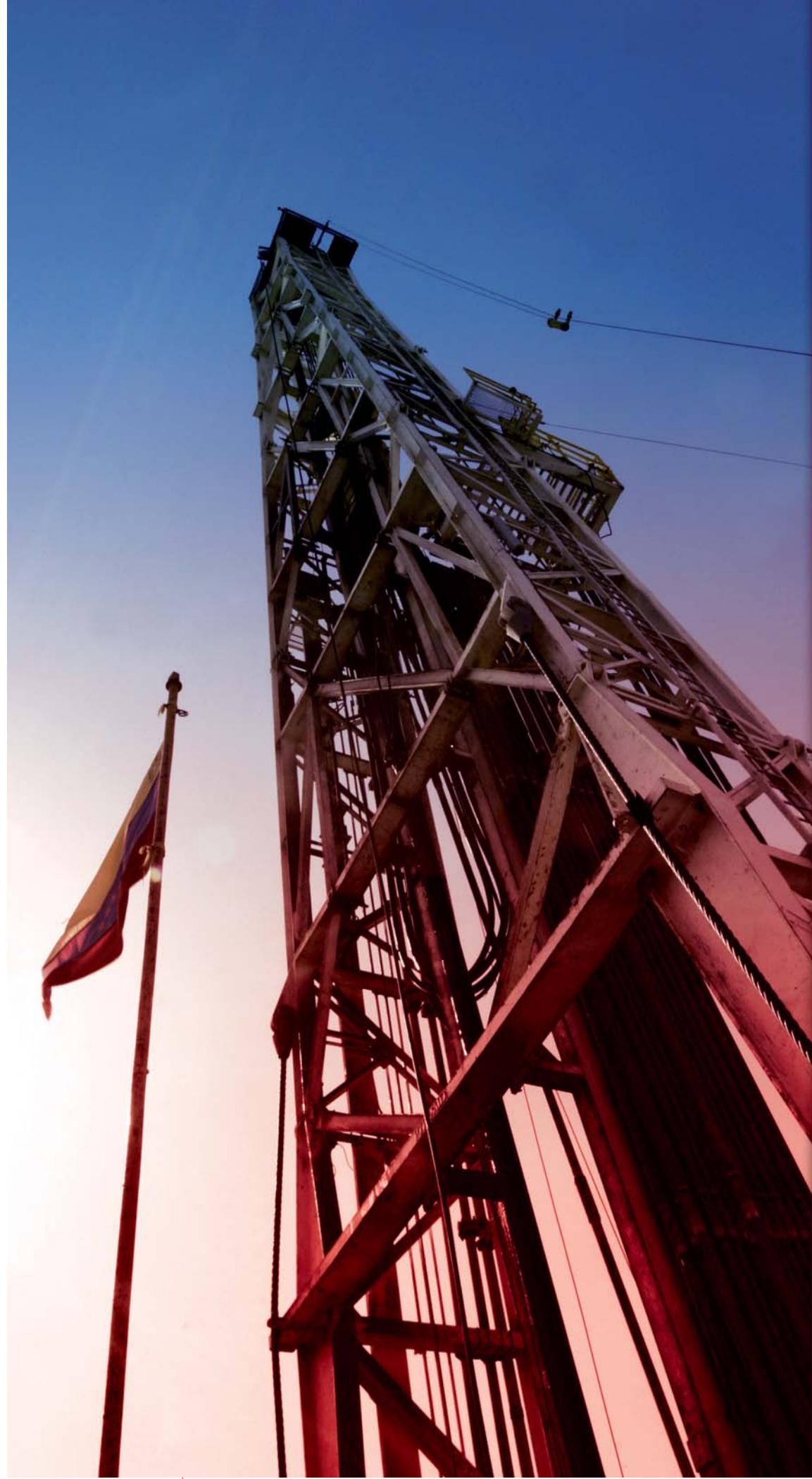
## REFERENCIAS

- [1] Frontini, M. Corrosión microbiológica. Asociación Argentina de Materiales. Disponible en: [www.materiales-sam.org.ar](http://www.materiales-sam.org.ar). Consulta realizada el: 22/10/2007.
- [2] Penna, M; Andrade, C; do Nascimento, J; da Silva, E; de Souza, L. Evaluación de la acción biocida de productos para el control de microorganismos asociados a procesos corrosivos en oleoductos de la cuenca de campos. Bol. Téc. Petrobras. 2001.44:17-28.
- [3] León, O; Cárdenas, C; Araujo, I. Evaluación de biocidas usados para control de BSR presentes en plantas de tratamiento de aguas de deshidratación del petróleo. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 2003. 26(1): 20 26.
- [4] Figueroa, Y; Camero, S. Evaluación del daño de la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras (BSR) en un acero inoxidable austenítico 316L soldado. Artículo 5167. VECORR 2005.

Tabla 3. Tasa de corrosión en conchas provenientes de celdas de prueba

MUESTRA	TASA DE CORROSIÓN EXPERIMENTAL (mm/año)	TASA DE CORROSIÓN DE REFERENCIA EN ALEACIONES A BASE DE COBRE (mm/año)	DESCRIPCIÓN [12]
Control	0,08	0 a 0,003	Insignificante
Empresa C	0,001	0,003 a 0,006	Media
Empresa D	0,005	0,006 a 0,009	Alta
Empresa E	0,04	0,009 a 0,0125	Muy alta
Empresa A	No se evaluó	0,0125 a 0,03	Severa
Empresa B	No se evaluó	> 0,03	Muy severa

- [5] Rodríguez, L; Romero, M; Rincón, O; Rincón, V; Infante, J; Orduz, J; Urribarrí, A. Agresividad corrosiva de bacterias reductoras del sulfato presentes en el agua de inyección utilizada en PDVSA Occidente. Artículo 5119. VECORR 2005.
- [6] Callow, M. and Callow, J.. "Marine biofouling: a sticky problem". *Biologist* 49(1):1-5 (2002)
- [7] Marine Applications of Cooper-Nickel Alloys: Cooper-Nickel Alloys, Resistance to Corrosion and Biofouling: <http://marine.copper.org/1-biofouling.html>. Consulta realizada el: 18/03/2004.
- [8] Romero, M; Duque, Z; Rincón, O; Pérez, O; Araujo, I; Martínez, A. Online monitoring systems of microbiologically influenced corrosion on Cu-10% Ni alloy in chlorinated, brackish water. *Corrosion*. 2000. No. 56(8): 867-877.
- [9] Metal samples corrosion monitoring systems. Introducción al monitoreo de la corrosión. Disponible en: [www.alspi.com/Spanish/corrosion%20monitoring%20\(spanish\)](http://www.alspi.com/Spanish/corrosion%20monitoring%20(spanish)). Consulta realizada el: 10/10/2007.
- [10] Heterotrophic Plate count pour plate method 9215 B. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> Edition 1998.
- [11] NACE International. NACE Standard TM0194-04. 2004. Standard Test Method "Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems".
- [12] Becker, J. Corrosion and scale handbook. [Handbook]. Tulsa, Okla: PennWell, 1998.



VISIÓN TECNOLÓGICA VISIÓN TECNOLÓGICA VISIÓN TECNOLÓGICA



## NUEVA METODOLOGÍA PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE ABRASIVIDAD RELATIVA (IAR) EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN A BASE DE ACEITE

### RESUMEN

**George Quercia**  
PDVSA Intevep

**Domingo Pernía**  
PDVSA Intevep

**Richard Rengifo**  
PDVSA Intevep

**Freddy Quiroga**  
PDVSA Intevep

**Manuel Mas**  
PDVSA Intevep

**Nobel Quiaro**  
PDVSA Intevep

En Venezuela, considerando la necesidad de mejorar el producto tecnológico ORIMATITA®, así como las diferentes formulaciones a base de aceite diseñadas para la construcción de pozos en las áreas operacionales de PDVSA, surge la idea de plantear una nueva metodología para determinar el índice de abrasividad relativa (IAR) ocasionado por dichas formulaciones, a fin de predecir y mejorar el comportamiento abrasivo en campo. Esto con la finalidad de disminuir daños causados durante la perforación, tanto en las herramientas direccionales, como en los equipos de superficie. La nueva metodología desarrollada se basó en la práctica recomendada API RP 13I (actual ISO10416:2002) la cual originalmente considera sólo una suspensión de agua con bentonita y el material densificante de interés para la evaluación, dificultando la extrapolación de resultados, teniendo en cuenta la complejidad de los fluidos de perforación. Debido a esto, en PDVSA Intevep se realizó una adaptación de la norma para usarla con fluidos 100% a base de aceite. Dicha modificación consistió en sustituir la suspensión bentonítica por un fluido de perforación 100% aceite totalmente formulado, para luego determinar el tiempo óptimo, estableciendo así un IAR en estado estacionario (40 min) que permitiera predecir el comportamiento del fluido a escala de campo. En la presente investigación, se muestran los resultados obtenidos al usar la nueva metodología para predecir el comportamiento abrasivo y erosivo de fluidos de perforación de campo, así como los valores de precisión necesarios para confirmar su aplicabilidad en la evaluación del desgaste por abrasión. En este sentido, los ensayos sobre desgaste por abrasión representan una herramienta importante para la industria petrolera mundial, siendo ejemplo de ello su uso para determinar el índice de abrasividad de fluidos a base de aceite en pozos del Golfo de México y está siendo considerada por el comité ejecutivo de estandarizaciones, subcomité SC13 (fluidos de perforación, completación y fracturamiento) del Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés), así como por el comité de transición TG1 de la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés) para su validación y posterior adopción.

### NEW METHODOLOGY TO DETERMINE THE RELATIVE ABRASIVITY INDEX (RAI) OF OIL BASED DRILLING FLUIDS

#### ABSTRACT

*In Venezuela, considering the necessity of improving the technological product ORIMATITA®, as well as the oil based drilling fluid formulations, designed for the well construction of PDVSA's operational districts, surged the idea to develop a new methodology in order to determine the relative abrasivity index (RAI) occasioned by this formulations, with the goal to predict and to improve the abrasive behavior of this in the field. The finality is to decrease the damages caused during the well drilling, on the directional tools and on the surface equipment. The new developed methodology was based on the recommended practice API RP 13I (current ISO10416: 2002) which originally only considered the evaluation of a bentonite water suspension mixed with the weighting agent of interest, avoiding the possibility to scale up the results for its field application. Because of this, in PDVSA Intevep was carried out an adaptation of the related API recommended practice in order to use it with 100% oil based drilling fluids. This modification consisted on substituting the water bentonitic suspension with a 100% oil based drilling fluid totally formulated, to determine the ideal time, when a stationary RAI is established (40 min). It allows predicting the behavior of the fluid to field scale. This research shows the results obtained using the new methodology in order to predict the abrasive and erosive behavior of drilling fluids used on field, as well as the necessary precision values in order to confirm their applicability in the evaluation of the abrasive wear potential. In this sense, the abrasion wear test represent an important tool for the worldwide oil industry, being example of this, its use to determine the relative abrasives index of oil based drilling fluids in the Gulf of Mexico, also this methodology is being considered as a new standard by the executive committee on standardization, SC13 subcommittee (drill completion and fracturing fluids) of the American Petroleum Institute (API), as well as by the transition committee TG1 of the International Standard Organization (ISO) for their validation and posterior adoption.*

La barita ha sido el material densificante comúnmente usado en los fluidos de perforación. Ésta consiste en una mezcla de partículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), carbonatos y algunos metales pesados [1-4]. Las minas de barita se encuentran ubicadas lejos de los centros de consumo (China, India, USA, etc.), lo cual encarece su transporte y, junto al alza de los precios de las materias primas, incrementa el costo final del mineral procesado para su uso como densificante. Adicionalmente, en los últimos años, los yacimientos de barita de gravedad específica 4,2 en el mundo se han ido agotando y los actuales poseen una menor calidad (menor densidad y mayor contenido de metales) [5]. Esto ha provocado que diferentes compañías de servicios, suplidoras de minerales, y entes gubernamentales, tal como el Instituto Americano del Petróleo (API), realicen esfuerzos por modificar las especificaciones actuales de la barita micronizada grado petrolero, a nuevos valores de gravedad específica de 4,1 (como estándar mínimo) [5].

En la industria petrolera venezolana, como opción al reemplazo de la barita en fluidos de perforación, surge la tecnología ORIMATITA® (hematita natural) [6,7], la cual toma en cuenta la existencia de grandes reservas de mineral de hierro (200 MMtm) y la estrategia de industrialización nacional del Plan Siembra Petrolera. El densificante ORIMATITA® consiste en una mezcla de partículas sólidas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hidróxido de hierro o goetita ( $\text{FeOOH}$ ) y un bajo porcentaje de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y cuarzita ( $\text{SiO}_2$ ) [7]. La alta gravedad específica de los compuestos de hierro tiene grandes beneficios, fundamentalmente, porque, para alcanzar una cierta densidad del fluido de perforación, se necesita menor cantidad de hematita que de barita (Tabla 1). Lo anterior, resulta en una menor concentración de sólidos en el fluido de perforación, aumentando la tasa de penetración y permitiendo un mejor control de las propiedades reológicas con una menor cantidad de aditivos [1]. De igual manera, la hematita posee una alta resistencia a la fractura, reduciéndose el grado de atrición con respecto a la barita, el cual se considera relativamente alto, fenómeno que, de no ser controlado rigurosamente

durante la perforación, puede generar grandes daños a las formaciones productoras de hidrocarburos [8].

Sin embargo, a pesar de que todas estas ventajas pueden traducirse en una reducción de los costos de operación, hay que considerar ciertos aspectos en la manufactura y control del óxido de hierro como densificante que pueden generar efectos adversos. Pruebas de laboratorio han confirmado que el óxido de hierro puede ser hasta 10 veces más erosivo que la barita, siendo el tamaño y forma de las partículas dentro del sistema de fluido uno de los causantes principales del efecto erosivo y abrasivo de la hematita [8]. Teniendo en cuenta la técnica de difracción láser, las especificaciones para la distribución del tamaño de partículas en una hematita API (grado petrolero) serían ( $D_{(v,0.5)}$ ) entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ ; del 5 al 15% (p/p) de partículas menor que 6  $\mu\text{m}$ ; y de 0 a 3% en masa mayor que 100  $\mu\text{m}$ . Los análisis de la barita comercial muestran que el tamaño promedio de partícula es 20  $\mu\text{m}$  y de un 20 a 30% es menor a 6  $\mu\text{m}$  [8].

El procedimiento estandarizado y disponible en la actualidad para determinar la abrasividad de materiales densificantes utilizados en fluidos de perforación es el descrito en la práctica recomendada API RP 13I (actual ISO 10416:2002) [9]. En esta metodología se determina el índice de abrasividad relativa (IAR) de un densificante mezclando en una suspensión a base de agua (mezcla de bentonita de referencia y cierta cantidad del material densificante a evaluar). Sin embargo, estudios realizados con anterioridad [10-12] han demostrado que esta metodología presenta limitaciones para diferenciar el poder abrasivo de los densificantes en función de su distribución de tamaño de partículas (DTP) y no permite seleccionar aditivos reductores, que podrían utilizarse para disminuir el poder abrasivo de fluidos de perforación a base de aceite y completamente formulados.

En este sentido y en función de tener una herramienta que permitiese optimizar la tecnología ORIMATITA®, se estableció una serie de procedimientos experimentales y modificaciones a la metodología API RP 13I [9], para que la misma predijese con precisión el comportamiento abrasivo/erosivo de los fluidos de perforación densificados con hematita.

Seguidamente, se muestra el desarrollo de una nueva metodología para la determinación del IAR de fluidos de perforación a base de aceite densificados con ORIMATITA® (hematita), las principales experiencias realizadas para su obtención y el impacto que ésta ha generado en la sustitución de importaciones en la industria petrolera venezolana, así mismo, se resalta el aporte para el establecimiento de una nueva metodología estandarizada con potencial uso en la industria petrolera mundial.

**Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de algunos densificantes para fluidos de perforación [1-8]**

DENSIFICANTE	FÓRMULA QUÍMICA	DUREZA MOHS	GRAVEDAD ESPECÍFICA
Barita	$\text{BaSO}_4$	3,0 - 3,5	4,2 - 4,4
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,0 - 6,0	4,8 - 5,2
Fer-O-Bar	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (sintética)	5,0 - 6,0	4,6 - 4,7
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$	5,0 - 6,0	4,5 - 4,8
Italbarita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + Itabira	5,0	4,1 - 4,2

Tabla 2. Formulación de los fluidos a base de aceite de prueba (densidad 12,5 lbm/gal)

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN (lbm/barril)	
	Barita API	ORIMATITA®
Aceite mineral	212,54	223,88
Controlador de filtrado (polvo de Leonardita organofílica)	8	8
Humectante (ácidos grasos poliaminados)	3	3
Controlador de pH (hidróxido de calcio)	2	2
Activador polar (Glicerina)	6	6
Arcilla organofílica (esmeclita sust. con iones tetramónicos o alquilamínicos)	10	10
Densificante	282,61	273,28

Tabla 3. Formulación de los fluidos a base de aceite de prueba (densidad 16,5 lbm/gal)

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN (lbm/barril)		
	Barita API	ORIMATITA®	ORIMATITA® + Reductor
Aceite mineral	175,70	189,87	189,87
Controlador de filtrado (polvo de Leonardita)	8	8	8
Humectante (ácidos grasos poliaminados)	3	3	3
Controlador de pH (hidróxido de calcio)	2	2	2
Activador polar (Glicerina)	6	6	6
Arcilla organofílica (esmeclita sustituida)	8	8	8
Densificante	493,43	477,14	477,14
Aditivo Reductor (polímero tipo SBR)	0	0	3,5

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Preparación del fluido de prueba

Para estandarizar, se procedió a formular un fluido de prueba con aditivos químicos estándares, de uso común y que simularan una formulación completa de un fluido de perforación a base de aceite. Para cada densidad evaluada (12,5 y 16,5 lbm/gal), se procedió a preparar un barril de laboratorio (350 ml) del fluido de perforación según las Tablas 2 y 3.

Estos fluidos se envejecieron a 250 °F (121 °C), 150 lbf/pulg<sup>2</sup> (1 MPa) en un autoclave API durante 16 horas. Posteriormente, se evaluó el comportamiento reológico de cada uno de ellos utilizando un viscosímetro de cilindros concéntricos (norma API RP 13D - sección 6.2.1), según la recomendación práctica API RP 13B-2 (actual ISO 10414-2:2002) [13] este comportamiento reológico debe estar dentro de lo requerido para una formulación de campo (Tablas 4 y 5).

Tabla 4. Propiedades reológicas de los fluidos de perforación a base de aceite de 12,5 lbm/gal

PROPIEDAD	Barita API	ORIMATITA®
Lectura (L <sub>600</sub> )	49	41
Lectura (L <sub>300</sub> )	28	24
Lectura (L <sub>200</sub> )	19	17
Lectura (L <sub>100</sub> )	12	11
Lectura (L <sub>6</sub> )	5	4
Lectura (L <sub>3</sub> )	4	3
Viscosidad plástica (cps)	21	18
Punto cedente (lbf/100pie <sup>2</sup> )	7	5
Geles (10 s / 10 min)	7 / 19	6 / 8

**Tabla 5. Propiedades reológicas de los fluidos de perforación a base de aceite de 16,5 lbm/gal**

PROPIEDAD	Barita API	ORIMATITA®	ORIMATITA® + Reductor
Lectura (L <sub>600</sub> )	74	85	104
Lectura (L <sub>300</sub> )	44	51	60
Lectura (L <sub>200</sub> )	33	41	40
Lectura (L <sub>100</sub> )	22	29	23
Lectura (L <sub>6</sub> )	10	15	5
Lectura (L <sub>3</sub> )	9	14	4
Viscosidad plástica (cps)	30	34	44
Punto cedente (lbf/100pie <sup>2</sup> )	14	17	16
Geles (10 s / 10 min)	14 / 37	21 / 44	6 / 8

### Determinación del IAR

#### a) Equipos

Para desarrollar esta nueva metodología se utilizaron los mismos equipos descritos en la norma ISO 10416:2002 [9], los cuales consistieron en: (1) un mezclador de fluidos de perforación marca Hamilton Beach® modelo 950 con capacidad de proporcionar  $11.500 \pm 300$  rpm (Fig. 1a); (2) un aspa de prueba de lados lisos estándar (API marca Fann®) de acero ASTM A526 recubierta con G90 y un diámetro de 36,5 mm, grosor de 1,4 mm, dureza de 16 en la escala de Rockwell, cuatro ondulaciones con profundidad de 6,4 mm, ancho 152 mm, orificio de fijación central de 7,1 mm (Fig. 1b); (3) un tornillo de fijación de 13 mm, tamaño 10, cabeza redonda y de 32 vueltas/25,4 mm; (4) un tacómetro con precisión de 1 rpm; (5) balanza digital con 0,01 mg de precisión; (6) un cronómetro digital con 0,01 s de precisión. Además de los equipos e instrumentos mencionados anteriormente, se requiere una pinza para manipular las aspas, un cepillo pequeño, una espátula, un equipo de ultrasonido, así como el uso de acetona y nafta para el procedimiento de desengrase y limpieza del aspa de prueba.

#### b) Tiempo de prueba

Otro parámetro importante establecido fue seleccionar un tiempo de prueba que permitiera obtener un IAR que pudiese predecir el desgaste producido por fluidos de perforación de laboratorio y campo. Para ello, se realizó una serie de pruebas a diferentes tiempos (10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos), con el objetivo de construir una curva del IAR en función del tiempo y poder identificar en qué momento

se producen tasas de abrasividad en estado estacionario (Fig. 2). Esto permitió establecer un tiempo de prueba de 40 minutos, tiempo en el cual se alcanza un IAR constante. Las teorías existentes, desde el punto de vista de la ciencia de los materiales que estudia el desgaste de los mismos (Tribología) [14-17], sugieren la determinación de tasas de desgaste constantes, ya que con éstas se pueden predecir pérdidas de espesores o potenciales daños por desgaste al utilizar un fluido.

#### c) Preparación para la prueba

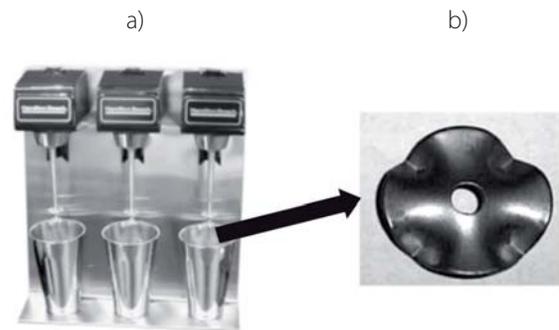


Fig. 1. a) Mezclador triple de altas revoluciones, b) Aspa estándar API de acero ASTM A526

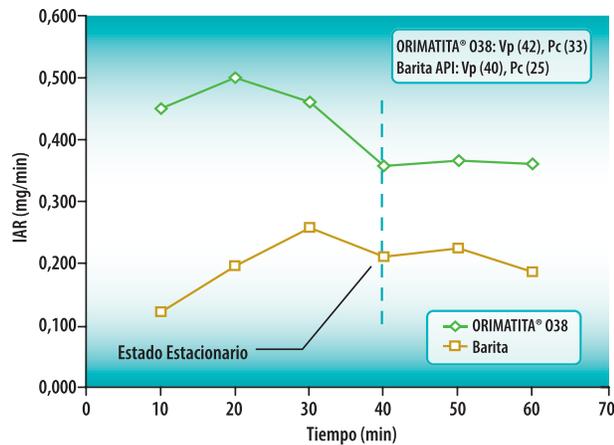


Fig. 2. Determinación tiempo óptimo de prueba (fluido a base de aceite de 16,5 lbm/gal)

Antes de ejecutar la prueba de IAR se tiene que preparar el fluido base como se describió en la sección "Preparación del fluido de prueba". Posteriormente, se limpia el aspa lavándola con detergente y un cepillo pequeño, se enjuaga a fondo y se seca. Luego, el aspa es introducida en un baño ultrasónico, dentro de un recipiente con acetona, por 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se extrae el aspa utilizando pinzas y de nuevo se realiza el proceso de secado. A continuación, se pesa el aspa de prueba con una precisión de 0,1 mg, registrando su peso inicial W1 en miligramos (mg). Seguidamente, se miden y fijan las revoluciones a las que se requiere ejecutar la prueba de abrasividad (11.000 +/- 300 rpm.), haciendo uso de un tacómetro.

#### d) Ejecución de la prueba

Para determinar el IAR de una muestra de 350 ml de fluido de perforación, inicialmente, se coloca éste en agitación (sin el aspa de prueba) durante 40 minutos, con el objeto de producir un calentamiento del fluido inicial hasta aproximadamente 65 °C (149 °F) por fricción. Este último valor de temperatura depende del tipo y densidad del fluido estudiado, como lo demostró C. Strubinger [17]. Es importante que durante el calentamiento se lleve un control de las rpm y la temperatura, ya que la misma puede afectar considerablemente la variabilidad de los resultados. Luego, se instala el aspa de prueba, centrándola y asegurándola con el tornillo de fijación. Seguidamente, se enciende el mezclador y se aumentan las revoluciones lentamente para que el eje alcance su velocidad de ensayo de manera progresiva, ya que un arranque repentino puede hacer que parte de la suspensión salga del vaso que contiene el fluido de perforación. Se mantiene la prueba por 40 ± 0,1 minutos, verificando cada 10 minutos (con el uso del tacómetro) que el mezclador esté funcionando a una velocidad de 11.000 +/- 300 rpm.

Una vez transcurrido el tiempo de la prueba (40 min) se apaga el mezclador, se remueve el vaso de mezclado y el aspa de prueba, la cual se procede a limpiar de nuevo con jabón, nafta y acetona, dentro del ultrasonido, por 10 minutos.

Luego de secada el aspa, se procede a determinar el peso final de la misma, con una aproximación de 0,1 mg y registrando este valor como W2. Por último, se calcula la abrasión (o desgaste) producida (IAR) haciendo uso de la siguiente ecuación [7]:

$$IAR \approx \frac{W1 - W2}{40} \quad (1)$$

Donde: IAR es el índice de abrasividad relativo en mg/min, W1 y W2 es el peso inicial y final del aspa en mg, respectivamente.

La metodología antes descrita fue ejecutada cinco veces (n=5) para tener datos suficientes para calcular los valores promedio (p) para cada densificante estudiado, mediante la ecuación [18]:

$$p \approx \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} \quad (2)$$

Posteriormente, se determinó la desviación estándar porcentual ( $\sigma$ ) del promedio mediante la ecuación 3 [18]:

$$\sigma \approx \left( \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Seguidamente, se determinó la repetibilidad (r) del ensayo tomando en cuenta la desviación estándar porcentual ( $\sigma$ ), el parámetro estadístico t, con un valor de 2,776, especificado para un 95% de confianza para n-1 repeticiones [18] y según la ecuación 4:

$$r \approx t\sqrt{2}\sigma \quad (4)$$

En la Tabla 6, puede encontrarse un resumen de la metodología planteada y las principales diferencias existentes a la descrita, en la norma ISO10416:2002.

Tabla 6. Comparación pruebas de IAR metodología API vs. PDVSA

PROCEDIMIENTO	API RP 13I (ISO 10416:2002)	PDVSA
Velocidad del mezclador (rpm.)	11500 ± 300	1100 ± 300
Aspa de prueba	ASTM A526 recub. G90	AST A526 recub. G90
Fluido de prueba	Bentonita API+agua+densificante	Formulación completa estándar
Tiempo de agitación previo (min)	N/D	40 ± 0,1
Contenido de Hematita/Barita (g)	300 ± 1	Dependiendo de la densidad
Volumen de fluido (ml)	350 ± 0,1	350 ± 2,5
Tiempo de prueba (min)	20 ± 0,1	40 ± 0,1
Precisión de la prueba	r=0,45; R=0,78	r=0,11; R=N/D

N/D: No determinada

## RESULTADOS

### Evaluación del IAR en fluidos a base de aceite densificados con barita y hematita

La metodología de determinación del IAR fue utilizada para evaluar fluidos de perforación a base de aceite densificados con barita grado API, y la nueva versión de ORIMATITA® O38 (hematita optimizada granulométricamente [11,12, 20]), con el objetivo de evaluar y comparar el efecto de este tipo de densificantes. Los resultados obtenidos de la evaluación de los fluidos densificados a 12,5 lbm/gal se muestran en la Fig. 3, donde puede observarse que el IAR en estos fluidos son semejantes, siendo el fluido de perforación densificado con ORIMATITA® O38 ligeramente más abrasivo. Sin embargo, dicha diferencia se encuentra dentro de la desviación determinada en el ensayo, la cual tiende a ser mayor en los fluidos densificados con ORIMATITA® (hematita), ver Tabla 8. Esta diferencia es de esperarse pues se conoce que las partículas de hematita son más abrasivas debido a su mayor dureza, densidad y tenacidad de fractura [1-5]. A pesar de esto, podría considerarse que la diferencia en IAR de los fluidos es lo suficientemente pequeña como para afirmar que es posible el uso de la ORIMATITA® O38 en la formulación de fluidos a base de aceite de 12,5 lbm/gal, sin producirse valores exagerados de desgaste en las partes metálicas. Sin embargo, el error porcentual encontrado en los fluidos con hematita (13%) podría atribuirse a diferencias hidrodinámicas producidas de manera local debido a la diferencia de DTP (mayor cantidad de finos) y el contenido de sólidos (que afecta ligeramente la viscosidad), lo que puede observarse en la Tabla 7. Otra variable que puede estar influenciando los resultados son las variaciones de DTP de las muestras tomadas de los sacos de densificante, la

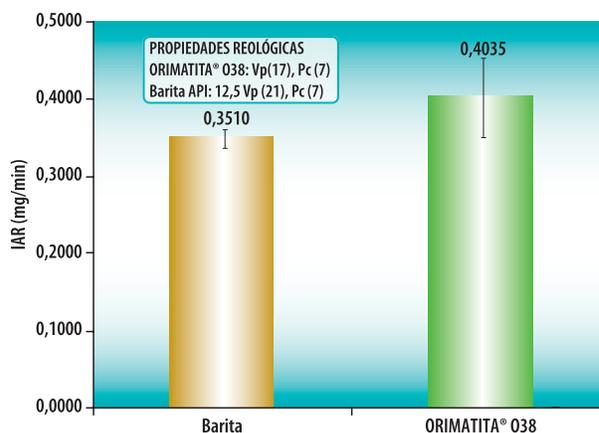


Fig. 3. Índice de abrasividad relativa (IAR) de fluidos a base de aceite densificados a 12,5 lbm/gal

Tabla 7. Parámetros de DTP y contenido de sólidos en fluidos a base de aceite densificados a 12,5 lbm/gal [12]

PARÁMETRO	DENSIFICANTE	
	Barita API	ORIMATITA® O38
D(v,0.1) *	1,3 µm	2,6 µm
D(v,0.5) *	14,7 µm	15,0 µm
D(v,0.9) *	47,5 µm	33,7 µm
Contenido de sólidos	23%	18%

(\*): Determinado en aceite mineral bajo norma ISO13320:2000

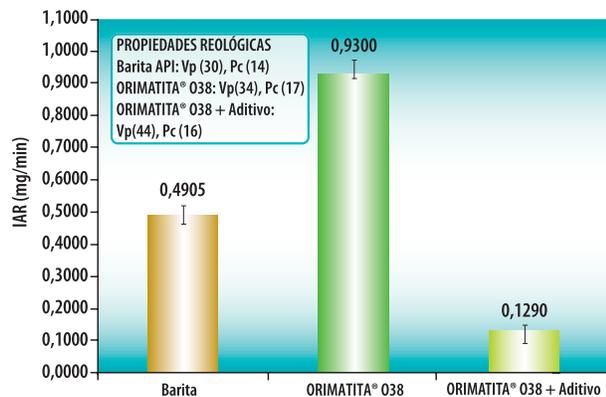


Fig. 4. Índice de abrasividad relativa (IAR) de fluidos a base de aceite densificados a 16,5 lbm/gal

cual no fue realizada bajo un método de muestreo riguroso. La tendencia explicada con anterioridad fue validada mediante ensayos de erosión en circuitos de laboratorio [12] obteniéndose exactamente el mismo comportamiento.

Por otro lado, en la Fig. 4 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del IAR para los tres fluidos de perforación mostrados en la Tabla 5. Puede apreciarse en ésta que el fluido densificado a 16,5 lbm/gal que contiene ORIMATITA® O38 muestra una abrasividad mayor a un fluido de referencia densificado con barita, sin embargo, el valor del IAR registrado es mucho menor a los encontrados comúnmente para los fluidos densificados con hematita grado API [6, 9, 24] y con las primeras versiones de la ORIMATITA® [11].

### Evaluación de reductores de desgaste en fluidos a base de aceite

Durante los últimos años, PDVSA Intevep identificó un aditivo polimérico tipo SBR (Styrene Butadiene Rubber) [17,20] que disminuye drásticamente el desgaste producido en sistemas de fluidos a base de aceite densificados con ORIMATITA®. Al agregar en la composición estándar, una concentración de 3,5 lbm/barril del aditivo reductor se obtienen un IAR 70% menor al encontrado por el fluido de referencia densificado con barita, y casi un 86% menor al IAR registrado para el mismo fluido densificado con hematita pero sin reductor. Es decir, el uso combinado de una granulometría optimizada con aditivos tipo SBR produce fluidos de perforación densificados con hematita con poder abrasivo/erosivo inferior a los encontrados incluso con la barita grado API (sistema protegido bajo solicitud de patente [20]). Estos resultados fueron validados con ensayos de erosión experimentales

y con pruebas de campo [12,19]. Otro punto interesante de estos resultados es que los errores del ensayo tienden a ser menores y más consistentes variando estos entre 4,5 y 6,6% (Tabla 8). Esto podría deberse a que estos fluidos tienen mayor contenido de sólidos que los fluidos de 12,5 lbm/gal (entre 29 y 41% [12]), por ende, deberían producir mayor desgaste el cual es más fácil de registrar por la medida de pérdida de peso, haciendo este efecto más observable y medible, disminuyendo los errores encontrados entre las repeticiones de cada ensayo. Eso también se refleja en la obtención de valores de repetibilidad menores que los encontrados en los fluidos de perforación a base de aceite densificados a 12,5 lbm/gal (ver Tabla 8).

Con el objetivo de validar los resultados de la metodología de determinación del IAR para fluidos a base de aceite se procedió a realizar ensayos mediante el uso de la norma ISO10416:2002 y determinar los errores porcentuales y la repetibilidad obtenida bajo los mismos parámetros estadísticos utilizados en esta investigación. Estos resultados pueden verse en la Tabla 8 y en la Fig. 5.

Tabla 8. Comparación pruebas de IAR PDVSA vs. API 131 (ISO10416:2002)

DENSIFICANTE	DENSIDAD (lbm/gal)	IAR (mg/min)	DESVIACION (%)	REPETIBILIDAD
<b>Formulación a base de aceite estandarizada</b>				
Barita API	12,5	0,3650	3,5	0,05
		0,3600		
		0,3350		
		0,3425		
ORIMATITA® O38	12,5	0,3525	12,71	0,20
		0,4550		
		0,4550		
		0,3550		
Barita API	16,5	0,4025	5,33	0,10
		0,4850		
		0,5125		
		0,4700		
ORIMATITA® O38	16,5	0,5225	4,53	0,17
		0,4625		
		0,9500		
		0,9325		
ORIMATITA® O38 + Aditivo	16,5	0,9000	6,66	0,03
		0,9875		
		0,8800		
		0,1325		
<b>Agua gel Norma API RP 131</b>				
Barita API	N/D	0,1225	2,36	0,09
		0,1425		
		0,9600		
		0,9550		
ORIMATITA® O38	N/D	2,3200	7,313	0,60
		2,1800		
		2,0350		
		2,0900		
		1,9100		

N/D: No determinada

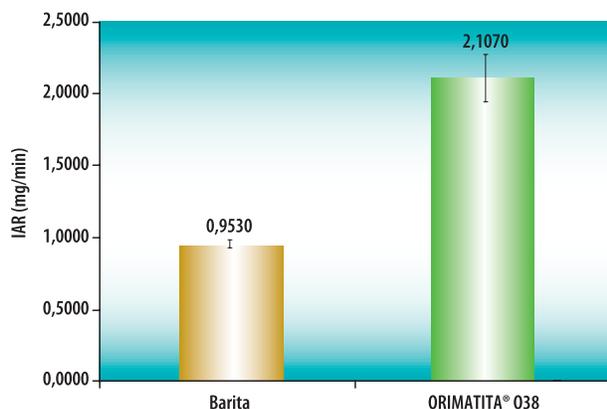


Fig. 5. Índice de abrasividad relativa (IAR) de un agua gel según norma

En la Fig. 5 puede verse que se mantiene la tendencia encontrada con la metodología desarrollada para los fluidos a base de aceite, en la cual la ORIMATITA® O38 es más abrasiva que la barita sin el uso de aditivos reductores. Sin embargo, el valor encontrado se encuentra por debajo de los índices de abrasividad especificados por el API (3 mg/min). Adicionalmente, esta metodología no permite diferenciar el poder abrasivo de los densificantes de hematita cuando se varía su distribución de tamaño de partículas (DTP) como lo han demostrado estudios realizados en USA [19]. Realizando el mismo análisis estadístico de los resultados, se obtuvo que la metodología API presenta errores porcentuales entre 2,3 y 7,3% los cuales son bastante cercanos a los encontrados para la metodología desarrollada por PDVSA Intevep para los fluidos de perforación a base de aceite. Sin embargo, se encontró un índice de repetibilidad elevado (0,60) para el caso de los fluidos densificados con ORIMATITA® O38 que es mayor a los encontrados en las pruebas de fluidos a base de aceite (0,20), esto posiblemente debido a que los fluidos con hematita se calientan más por fricción, produciendo la evaporación parcial del agua (Tabla 9).

Estos resultados permitieron establecer la metodología de evaluación IAR como un procedimiento rutinario en la caracterización de formulaciones de fluidos de perforación a base de aceite en las áreas operacionales de PDVSA.

## CONTRIBUCIONES TÉCNICAS Y ECONÓMICAS

La metodología planteada en el presente trabajo es el resultado de estudios e investigaciones realizadas en PDVSA durante 5 años, las cuales han permitido optimizar granulométricamente el producto tecnológico ORIMATITA®, estableciendo una DTP que permite su uso confiable en la formulación de fluidos de perforación, lo que permitió que éstos puedan ser utilizados en condiciones críticas de alto caudal y temperatura en pozos profundos [11]. Así mismo, permitió la selección de un aditivo reductor de desgaste, de un total de más de 20 evaluados, produciendo el desarrollo de sistemas a base de aceite con capacidad erosiva y abrasiva menor a la obtenidas con la barita. Este sistema (hematita+polímero) ha sido aplicado con éxito en más de 22 pozos siendo la ORIMATITA® O38 la de mayor aplicación en Venezuela, ya que ésta fue utilizada en más de 200 pozos desde el año 2002 [7]. Por otro lado, el desarrollo técnico ha sido aplicado con éxito en el Mar del Norte para desarrollar las especificaciones de densificantes a base de Ilmenita ( $TiFeO_3$ ) que presentan un DTP optimizado con valores similares al encontrado en la ORIMATITA® O38 [21], así como, en proyectos de perforación ubicados en el Golfo de México durante el 2007 [19]. Todo este desarrollo fue presentando en el subcomité SC13 del Instituto Americano del Petróleo (API) entre el 2005 y 2006 para el establecimiento de un grupo de trabajo mundial, el cual inició sus actividades en enero de 2009, con el objetivo de evaluar la posibilidad de desarrollar un nuevo estándar de evaluación de IAR para fluidos a base de aceite y la posible adopción de los parámetros granulométricos desarrollados para los densificantes a base de hematita.

Dentro de las contribuciones económicas se tiene que la optimización granulométrica del densificante lograda con la aplicación de la metodología planteada en este trabajo, permitirá la disminución de tiempos improductivos de perforación debido al desgaste en herramientas de fondo y componentes de superficie. Adicionalmente, permitirá la aplicación de este densificante en las operaciones rutinarias de perforación en Venezuela, con un potencial de disminución de importaciones y ahorros de 43MMUS\$ en 5 años.

Tabla 9. Temperatura promedio alcanzada en ensayos de IAR según norma API RP 13I (Agua gel)

DENSIFICANTE	Temperatura (°F)*	Velocidad de agitación (rpm)
Barita API	85 ± 9	11500 ± 300
ORIMATITA® O38	117 ± 21	11500 ± 300

(\*): Determinado con termómetro de reometro estándar API en un tiempo de 20 min para un total de 15 medidas por suspensión

## CONCLUSIONES

En función de los estudios realizados en la presente investigación para el desarrollo de una metodología para determinar el índice de abrasividad relativa (IAR) en fluidos de perforación a base de aceite, se pueden establecer las siguientes conclusiones y consideraciones finales:

1. La metodología de determinación de IAR desarrollada por Intevep permitió obtener valores confiables y extrapolables a los esperados en laboratorio y campo, obteniéndose errores porcentuales menores al 12% e índices de repetibilidad ( $r$ ) inferiores a 0,20 para fluidos densificados con barita grado API y ORIMATITA® O38, lo que puede conducir al establecimiento de una nueva norma para la industria petrolera mundial.
2. Para fluidos de perforación a base de aceite densificados con hematita, que presenten densidades por encima de 12,5 lbm/gal, es necesario el uso de reductores de desgaste para obtener IAR similares e inferiores a los obtenidos en fluidos densificados con barita grado API.
3. La metodología desarrollada permite la selección de rangos granulométricos específicos y la selección de aditivos reductores de desgaste en fluidos a base de aceite densificados con barita grado API y basándose en óxidos de hierro (ilmenita, hematita, goethita, galena, etc.)

## REFERENCIAS

- [1] Menzel, D. An alternative weighting material for barite properties and experiences, 1978; Drilling Technology Conference of International Association of Drilling Contractors.
- [2] Sharf, A.; Y watts, R. Itabarite: An alternative Weighting Material for Heavy Oil-Base Muds, 1984, Society of Petroleum Engineers, Paper N° SPE 13159.
- [3] Simpson, J. The Drilling Mud Dilemma-Recent Examples, J. of Petro. Tech. (1985): 201-206.
- [4] Dupree, F; Alexius, J.; Byrd, B. Hematite reduces drilling fluid cost, Gulf Coast Oil Report, (1985).
- [5] Oakley, D; Cullum, D; Advanced technology makes new use of age-old drilling fluid agent Days of using drilling-grade barite just to increase fluid density is changing. Journal of Drilling Contractor, May/June 2007, pp 96-100.
- [6] J. Tovar, Z. Rodríguez, F. Quiroga; ORIMATITA®: An improved Hematite for Drilling Fluids, 1999; SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference; 1999 April 21-23; Caracas, Venezuela. Paper N° SPE 53939.
- [7] R. Rengifo, G. Quercia, F. Quiroga, O. Chacón, F. Ojeda, J. Rollinson, Experiencias en el uso de la ORIMATITA® como

- densificante de fluidos de perforación en el Norte de Monagas, Venezuela, Memorias V SEFLUCEMPO, Isla de Margarita, Venezuela, marzo 2004.
- [8] Malachosky, E.; Hematite Ads Weight to Fluid Additive Controversy; Petroleum Eng. Inter. 1986: 41-43.
  - [9] Práctica Recomendada API RP 13I (ISO10416:2002), Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids, American Petroleum Institute, 7th Edition, February, 2004.
  - [10] Wong, J. Caracterización de la hematita y barita. Evaluación del comportamiento tribológico en metales, revestimientos y cerámicas; [Proyecto de grado]. Caracas, Venezuela: Coordinación de Ingeniería de Materiales, U.S.B. (2000).
  - [11] R. Rengifo, G. Quercia, F. Quiroga, O. Chacón, D. Castillo, P. Molina, R. Belisario, F. Ojeda, G. Mata, Aplicación exitosa de un fluido de perforación densificado con ORIMATITA® en condiciones de alto caudal y alta densidad en el Norte de Monagas, Venezuela, Memorias, X Congreso Colombiano del Petróleo, ACIPET, octubre, 2003.
  - [12] Pernía, D; Evaluación del Desgaste Producido por Fluidos Densificados con ORIMATITA®; [Proyecto de grado]. Maracaibo, Venezuela: Escuela de Ingeniería de Petróleo, LUZ. (2006).
  - [13] Práctica Recomendada API RP B-2; Recommended Practice for Field Testing of Oil-based Drilling Fluids, American Petroleum Institute, 4th Edition, March, 2005.
  - [14] Dallo, H; Conde, R; Ortiz, H; Curso de Tribología y desgaste. Universidad Nacional de Mar de Plata. División Soldadura y Fractometría. (1993), 1-98 pp.
  - [15] Finnie, I.; Levy, A.; McFadden, D. Fundamental Mechanisms of the Erosive Wear of Ductile Metals by Solid Particles. Erosion: Prevention and Useful Applications; Symposium ASTM on Erosion and Wear Colorado. (1977). 37-57 pp.
  - [16] Hutchings, I; Mechanisms of the Erosion of Metals by Solid Particles. Erosion: Prevention and Useful Applications. Symposium ASTM on Erosion and Wear Colorado. (1977). 39-76 pp.
  - [17] Strubinger, C; Estudio de la reducción de la abrasión y erosión de los fluidos de perforación densificados con ORIMATITA®; [Proyecto de grado]. Caracas, Venezuela: Departamento de Ciencias de los Materiales, USB. (2002).
  - [18] S. Sáez, L. Font; Tratamiento Estadístico de los Resultados Analíticos; L&S Consultores, 2da. Edición, enero 2003.
  - [19] Flak, L; Managing Circulating Densities at High Mud Weights Using Hematite Weighted Oil Mud. [Documento en Adobe® Acrobat]. American Association of Drilling Engineers (AADE), New Orleans, U.S.A.: June 2007.
  - [20] US Patent proposal, Additive to reduce abrasion and erosion of oil base drilling fluids made from abrasive weighting material. Filing and Submitted by Beachman & LaPoite Attorneys, 2008. Pending.
  - [21] Fjogstad, A; Tanche-Larsen, P; Løkken, M; Reagan, J. It's Not Your Grandfather's Ilmenite. [Documento en

- Adobe® Acrobat]. Publicación AADE-02-DFWM-HO-40 de American Association of Drilling Engineers (AADE), Houston, U.S.A.: April 2002.
- [22] M. Miller; Barite Mineral Yearbook; [Documento en Adobe® Acrobat]; US Geological Survey November 2007.
- [23] Word Barite Production Tracks Crude Oil Prices; Oil&Gas Journal, May, 2000.
- [24] G. Quercia, D. Pernía, R. Rengifo, F. Quiroga, M. Mas, Estado Actual de la Tecnología ORIMATITA®. Memorias VII SEFLUCEMPO, Isla de Margarita, Venezuela, mayo 2008.

## FITOTOXICIDAD AGUDA DE RIPIOS IMPREGNADOS CON FLUIDOS A BASE DE ACEITE MINERAL EN CONDICIONES DE LABORATORIO

### RESUMEN

Ezequiel Zamora  
PDVSA Intevep

José Vicente García  
PDVSA Intevep

Las pruebas de fitotoxicidad están diseñadas para determinar el potencial efecto tóxico de compuestos puros o mezclas incorporadas al suelo sobre los procesos de germinación de semillas y el desarrollo de plántulas. Estas pruebas permiten establecer rápidamente el grado de contaminación de suelos impactados. En este trabajo se evaluó la sensibilidad y potencialidad de estas pruebas para determinar la toxicidad de ripios impregnados con fluidos a base de aceite mineral. Se realizaron bioensayos empleando semillas comerciales de *Cucumis sativus*, *Lactuca sativa* y *Medicago sativa*. Para ello, se siguió el protocolo para evaluar compuestos químicos recomendado por la OECD. Se mezcló el ripio con suelo hasta obtener dosis de 0, 12,5; 25; 50; 75 y 100% (4 réplicas de 25 semillas por dosis). Los bioensayos se mantuvieron a 21 °C durante 120 horas en condiciones de oscuridad. Se determinaron los parámetros: tasa de germinación, tasa de mortalidad, longitud del hipocótilo y de la radícula. Con estos datos se obtuvo el índice de germinación (IG) y las concentraciones efecto medias (EC<sub>50</sub>). Las EC<sub>50</sub> obtenidas para *L. sativa* y *C. sativus* fueron de 17,7% y 49,8%, clasificando los ripios como extremadamente y altamente tóxicos, respectivamente. En contraste, para *M. sativa* se obtuvo una EC<sub>50</sub> de 89,4% (ligeramente tóxico). Los IG y las EC<sub>50</sub> obtenidos demuestran que las especies *L. sativa* y *C. sativus* pueden ser consideradas un buen modelo para predecir la toxicidad de mezclas de suelo y ripio en condiciones de laboratorio.

### ACUTE PHYTOTOXICITY OF DRILLING CUTTINGS IMPREGNATED WITH MINERAL OIL BASED FLUIDS UNDER LABORATORY CONDITIONS

#### ABSTRACT

*Phytotoxicity tests are designed to determine the potential toxic effects of pure compounds or mixtures incorporated into the soil, on the processes of seeds germination and seedling growth. These tests allow to establish quickly the degree of contamination in impacted soils. This study assessed the sensitivity and potential of these tests to determine the toxicity of drilling cuttings impregnated with mineral oil based fluids. Bioassays were performed using commercial seeds of Cucumis sativus, Lactuca sativa and Medicago sativa. The tests were carried out using the procedure for testing chemicals recommended by OECD. Drilling cuttings were mixed with soil to obtain doses of 0; 12.5; 25; 50; 75 and 100% (4 replicates of 25 seeds per dose). Bioassays were maintained at 21 °C for 120 hours in the dark. The following parameters were determined: germination rate, mortality rate, hypocotyl and radicle length. With this data, were obtained both the germination rate (IG) and the median effect concentrations (EC<sub>50</sub>). The EC<sub>50</sub> obtained for L. sativa and C. sativus were 17.7% and 49.8%, respectively, ranking the drillings cutting as extremely and highly toxic. On the other hand, the EC<sub>50</sub> for M. sativa was 89.4% (slightly toxic). The IG and EC<sub>50</sub> obtained showed that the species L. sativa and C. sativus can be considered as a good model for predicting toxicity of mixtures of soil and drilling cuttings under laboratory conditions.*

**P**etróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) tiene previsto intensificar en un corto plazo las actividades de exploración, perforación, producción y refinación de hidrocarburos en tierra y costa afuera (Plan Siembra Petrolera). Esto generará grandes volúmenes de desechos y aumentará las probabilidades de ocurrencia de accidentes operacionales tales como derrames de hidrocarburos en suelo y rompimiento de tuberías, entre otras. Por estas razones, se hace necesario establecer políticas que aseguren la protección de los ecosistemas aledaños a las áreas ocupadas por la industria. En este sentido, la estrategia ambiental de PDVSA Intevep tiene como objetivo diseñar y aplicar sistemas de gestión que incluyan acciones preventivas y correctivas para tratar de reducir, desde la fuente, la peligrosidad de los desechos que eventualmente se estarán generando.

La principal vía para asegurar la minimización en fuente se basa en el uso de materia prima (insumos) y formulaciones de compuestos amigables al ambiente. Las características ideales de estos insumos son que exhiban bajos niveles de toxicidad y elevados perfiles de biodegradación que aseguren la supervivencia de las comunidades impactadas, así como una baja persistencia del impacto. Por esto, es necesario contar con pruebas que permitan establecer rápidamente el grado de peligrosidad de una sustancia o mezcla, mediante la determinación de su toxicidad, de tal manera de seleccionar aquellas que resulten inocuas o con el menor impacto sobre el ambiente.

La toxicidad es la capacidad que tiene una sustancia de causar efectos nocivos sobre organismos vivos, con especial interés

en poblaciones y comunidades de ecosistemas definidos. El grado de peligrosidad dependerá tanto de las propiedades químicas del compuesto, como de su concentración, según sea la duración y frecuencia de la exposición al agente tóxico (riesgo), su relación con el ciclo de vida del organismo y su interacción propia con la matriz ambiental [1-4].

Las pruebas ecotoxicológicas tienen como objetivo la predicción temprana de parámetros que permitan definir umbrales permisibles, con niveles de incertidumbre aceptables, y que puedan servir de guía a los entes reguladores para la toma de decisiones en este ámbito. Estas pruebas permiten evaluar el riesgo ambiental asignando magnitudes y probabilidades a los efectos adversos ocasionados por alguna sustancia o mezcla, aplicando métodos estadísticos predictivos que evalúan dichos efectos a distintos niveles de organización en los ecosistemas [4].

La toxicidad puede evaluarse en diferentes ecosistemas y en diferentes niveles, principalmente en ambientes acuáticos (marinos y de agua dulce) y terrestres. En sistemas terrestres, pueden emplearse diferentes organismos indicadores de toxicidad tales como: microorganismos, invertebrados y plantas. Estos organismos o grupos de organismos, conocidos como bioindicadores, reaccionan con el ambiente al cual han sido expuestos, cambiando sus funciones vitales, morfología o su composición bioquímica, permitiendo obtener, de manera indirecta, el grado de toxicidad de un compuesto en un ambiente determinado [2-5].

En los ecosistemas terrestres, existe una tendencia a la aplicación de bioensayos de fitotoxicidad empleando semillas de plantas superiores debido a que resultan simples, versátiles y muy útiles para evaluar el grado de toxicidad de aguas de descarga, sedimentos y suelos contaminados [6-8]. Particularmente, algunas plantas tienen ventajas sobre otros organismos por varias razones, como son: 1) amplia distribución comercial de semillas certificadas, 2) fácil almacenamiento en forma de semilla por tiempo prolongado, 3) rápida germinación y desarrollo, 4) mínimo costo de mantenimiento, 5) no se requiere aireación y 6) no se requieren ajustes de pH ni preparaciones complejas [6, 7-9].

Existen pruebas agudas y crónicas, las agudas se refieren a bioensayos que se realizan durante cortos periodos de exposición (minutos, horas, pocos días), en relación al ciclo de vida del bioindicador empleado, y, en ellas, se mide la mortalidad total de los individuos [10]. Las pruebas crónicas son de mayor duración (semanas, meses, años), siendo dicho período, una porción importante del ciclo de vida del organismo. Normalmente, el tiempo de exposición en estos bioensayos debe ser mayor o igual al 10% del tiempo de vida del organismo, y en estas se miden parámetros de desarrollo, fecundidad y fertilidad [9-11].

La tendencia observada en la literatura indica que el uso de bioensayos con semillas sensibles a fitotóxicos se ha venido incrementando, particularmente, para evaluar los efectos sinérgicos de mezclas de sustancias sobre la germinación y el crecimiento de plantas [6, 7, 9, 11, 12], siempre y cuando las especies seleccionadas cumplan con los requerimientos mínimos, descritos anteriormente.

En la industria petrolera, los fluidos de perforación de pozos son empleados para obtener un avance más eficiente de la barrena manteniendo la integridad del hoyo. Estos fluidos son generalmente preparados a partir de bases aceitosas (minerales o sintéticas) o agua. Por ello, siempre que se culmina una perforación se genera un importante volumen de rípios o cortes de perforación constituidos por suelo, agua de la formación y el fluido de perforación empleado en el proceso [13]. Por esta razón, el rípio generado puede tener un mayor o menor grado de toxicidad dependiendo del tipo de fluido empleado y el grado de impregnación con este, lo que se traducirá a su vez, en un mayor o menor impacto ambiental en los sitios donde estos desechos de perforación sean dispuestos.

Con la finalidad de obtener el estatus toxicológico de rípios de perforación, el presente trabajo se enfocó en evaluar la sensibilidad y viabilidad de pruebas de fitotoxicidad aguda, determinando la toxicidad relativa de rípios de perforación impregnados con fluidos a base de aceite mineral, empleando semillas comerciales de las especies *Lactuca sativa*, *Medicago sativa* y *Cucumis sativus*, en condiciones controladas de laboratorio.

## METODOLOGÍA

### Suelo, rípio y fluidos de perforación

Se utilizó un suelo proveniente del campo experimental del antiguo Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), ubicado en la localidad de Santa Bárbara (estado Monagas, Venezuela). Dicho suelo tiene textura franco arenosa en los primeros 15 cm del perfil y franco arcillosa en los horizontes más profundos, la capacidad de retención de humedad y la permeabilidad son moderados, la fertilidad es baja, presenta buen drenaje y la capacidad de intercambio aniónico y catiónico es de baja a moderada [14-16].

Los métodos de laboratorio utilizados para caracterizar el suelo y rípio empleados se describen en la Tabla 1. Los resultados obtenidos en la caracterización se muestran en la Tabla 2. Los rípios utilizados, se obtuvieron de la fase intermedia (4700 pies) de un pozo petrolero de crudo pesado ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco, al sureste de Venezuela. Los cortes de perforación se encontraban contaminados con 13,7% de aceites y grasas (AyG) (Fig. 1).

Tabla 1. Métodos de laboratorio empleados para los análisis fisicoquímicos realizados a muestras del suelo Santa Bárbara y un ripio impregnado con fluido a base de aceite mineral

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN Y CONDICIONES	REFERENCIAS
Aceites y grasas	Di-clorometano, Equipo de extracción Soxhlet (18 horas)	[17]
pH	Pasta saturada, filtrado, determinación potenciométrica con medidor de pH	[18]
Conductividad Eléctrica (CE)	Pasta saturada, filtrado, determinación con medidor de conductividad	[19,20]
Salinidad	Empíricamente: relación entre CE y sólidos totales	[19,20]
Bases Intercambiables (BI)	Acetato de amonio 1N, agitación 1 H, filtrado. Análisis de espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP)	[19,20]
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	Acetato de amonio 1N, agitación 1 H, filtrado. Análisis de espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP)	[19,20]
Porcentaje de Saturación de Bases (% SB)	Empíricamente: $\% SB = (BI / CIC) \times 100$	[19,20]
Aluminio Intercambiable (AI)	Cloruro de potasio, 1H, filtrado. Titulación con NaOH 0,1 N y fenolftaleína como indicador	[19,20]
Relación de Adsorción de Sodio (RAS)	Pasta saturada, filtrado. Análisis de espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP)	[19,20]
Humedad	Balanza termogravimétrica, 105 °C, 45 min	-

Tabla 2. Características fisicoquímicas de muestras de suelo Santa Bárbara y un ripio impregnado con fluido a base de aceite mineral

PARÁMETRO	SUELO	RIPIO
pH	5,5	7,1
Carbono orgánico (% p/p)	0,3	-
Nitrógeno orgánico (% p/p)	0,01	-
Relación de Absorción de Sodio	2	5,3
Bases Intercambiables (meq* / 100 g suelo)	2,9	6,2
Capacidad de Intercambio Catiónico (meq* / 100 g suelo)	3,9	6,8
Saturación con bases (%)	69,1	99
Aluminio Intercambiable (%)	0,5	1,2
C.E. (mS/cm)	0,5	0,8
Salinidad (g/l)	0,3	0,9
Humedad (% p/p)	19,6	20,1
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,41	1,04

\* meq: miliequivalentes

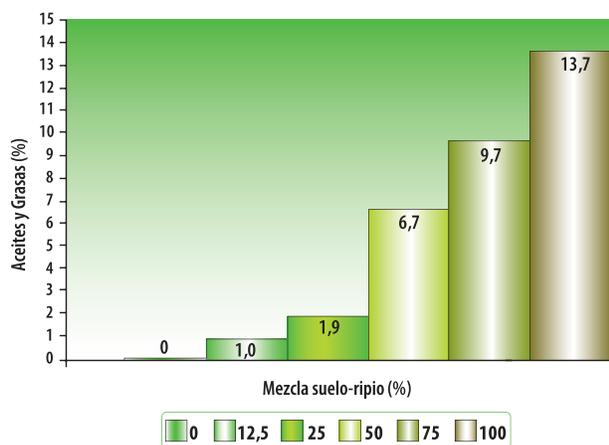


Fig. 1. Promedio del contenido de AyG (%) determinado en cada una de las réplicas de las dosis con ripio, preparadas para los bioensayos de fitotoxicidad empleando semillas comerciales

### Preparación de mezclas suelo-ripio

Las mezclas se realizaron justo antes de realizar las pruebas de fitotoxicidad. Para ello, se procedió a diluir el ripio de forma seriada con diferentes proporciones de suelo hasta obtener 6 dosis: 0; 12,5; 25; 50; 75 y 100% de ripio. El suelo fue tamizado antes de realizar las mezclas (tamaño de poro  $\leq 2$  mm). El contenido de AyG en cada dosis se observa en la Fig. 1.

El grado de toxicidad de los ripios se determinó aplicando la norma OECD 208 para evaluar compuestos químicos [11], la cual establece condiciones y criterios para obtener una evaluación confiable. Según esta norma, deben cumplirse las siguientes condiciones para que el bioensayo tenga validez:

- Obtener una germinación  $\geq 65\%$  en el tratamiento control (sin tóxico).
- Obtener una mortalidad = 100% en el tratamiento con el tóxico de referencia.
- No deben observarse efectos fitotóxicos en el desarrollo para el tratamiento control [9].
- Los bioensayos deben realizarse bajo las mismas condiciones, aplicando las mismas proporciones de matriz de suelo, medios de soporte o sustratos, cuyo origen debe ser similar [9, 21, 22].
- Se deben emplear varios bioindicadores de manera simultánea:  $> 1$  [9, 22] y  $\geq 3$  [21].
- Las especies bioindicadoras deben seleccionarse en función de sus características, sensibilidad, distribución y abundancia, hábitat y homogeneidad en su desarrollo, para lo cual existe una gran variedad de especies sugeridas [9, 21, 22].

### Especies bioindicadoras

Se seleccionaron semillas comerciales certificadas de las especies *Lactuca sativa* (99% pureza, 88% de germinación, Marca Harrys Moran Seed Company, USA), *Medicago sativa* (99% pureza, 85% de germinación, Marca San Martin Seed Company, USA) y *Cucumis sativus* (99,9% pureza, 95% de germinación, Marca Ferry Morse, Seed Company, USA), tomando en consideración los aspectos mencionados anteriormente. Las seis dosis preparadas para cada especie vegetal se evaluaron por cuadruplicado, permitiendo obtener un diseño factorial de  $6^4$  [23].

### Bioensayos de fitotoxicidad aguda

Se colocaron 30 g de la mezcla de cada una de las dosis preparadas en el interior de cápsulas de Petri desechables (11 cm de diámetro). Posteriormente, se agregaron 7 ml de agua destilada y con ayuda de pinzas se procedió a disponer cuidadosamente 25 semillas de cada una de las tres especies. Se prepararon un total de 72 cápsulas y 1800 semillas (600 semillas/ especie). Finalmente, las cápsulas fueron mantenidas a 23 °C en oscuridad durante 120 horas.

### Porcentaje de germinación

Para determinar el porcentaje de germinación, se utilizó como criterio la aparición visible de la radícula ( $\geq 1$  mm). Antes de retirar las semillas de las cápsulas, se realizaron observaciones sobre el estado general de las mismas, para detectar cualquier indicador de fitotoxicidad o de desarrollo anormal en las plántulas (necrosis de radícula, hipocótilo, cotiledones y pelos absorbentes poco desarrollados). El porcentaje de germinación fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% G = \left[ \frac{PG}{PT} \right] \times 100 \quad (1)$$

Donde % G es el porcentaje de germinación, PG es el número de plantas germinadas y PT es el número total de plantas evaluadas.

### Biomasa vegetal

Se midió la elongación de las radículas e hipocótilos de las plántulas, colocándolas sobre papel milimetrado inmediatamente después de culminado el bioensayo [2, 11, 24, 25].

### Índice de germinación (IG)

El IG resulta un mejor indicador del grado de peligrosidad de una sustancia o mezcla, en comparación con el porcentaje de germinación y la elongación de la radícula, ya que genera

una descripción más completa sobre el potencial fitotóxico. Este valor permite integrar a los anteriores, tomando en consideración efectos de toxicidad crónicos y agudos [3, 26]. Adicionalmente, permite establecer tres niveles de toxicidad: severa, moderada y baja o nula. En este sentido, los criterios de interpretación de los IG [3, 26] son los siguientes:

- IG  $\geq$  80% indicaría ausencia de sustancias fitotóxicas o están en muy baja concentración
- IG  $>$  50% y  $<$  80% indicaría presencia moderada de dichas sustancias
- IG  $\leq$  50% indicaría una fuerte presencia de sustancias fitotóxicas

El IG se calculó empleando la siguiente expresión:

$$IG = \left( \frac{G \times L}{G_c \times L_c} \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde IG es el índice de germinación (%), G es el promedio de semillas germinadas en cada concentración, G<sub>c</sub> es el promedio de semillas germinadas en el control negativo (0% de ripio), L es el promedio de la elongación de la radícula (mm) en cada concentración y L<sub>c</sub> es el promedio de la elongación de la radícula (mm) en el control negativo. El valor del IG puede variar desde 0 y superar el 100% [3, 26].

### Análisis estadísticos

El tratamiento de datos consistió en calcular los porcentajes de mortalidad, longitud de las radículas e hipocótilos de las plántulas y los índices de germinación (IG) expresados en promedios y desviaciones estándar. Las concentraciones efecto medias (EC<sub>50</sub>) fueron calculadas con ayuda del programa Trimmed Spearman-Kärber (TSK), versión 1.5 de uso frecuente por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) para estimar valores de EC<sub>50</sub> en bioensayos con organismos terrestres [27, 28].

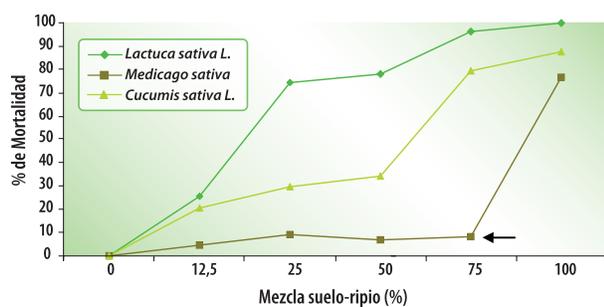


Fig. 2. Porcentaje de mortalidad (%) de las especies *Lactuca sativa*, *Medicago sativa* y *Cucumis sativus*, expuestas a diferentes dosis de suelo-ripijo durante 120 horas

## RESULTADOS

El efecto de la concentración de ripios sobre germinación de las especies *Lactuca sativa*, *Medicago sativa* y *Cucumis sativus* puede detallarse en la Fig. 2. Se observa que las especies *L. sativa* y *C. sativus* poseen mayor sensibilidad frente a la contaminación con ripios en comparación con la especie *M. sativa*, en la cual se evidencia una clara tolerancia frente a exposiciones a mezclas de hasta 75% ripio, momento a partir del cual aumenta rápidamente el porcentaje de mortalidad, probablemente debido a una disminución de la tolerancia al contaminante.

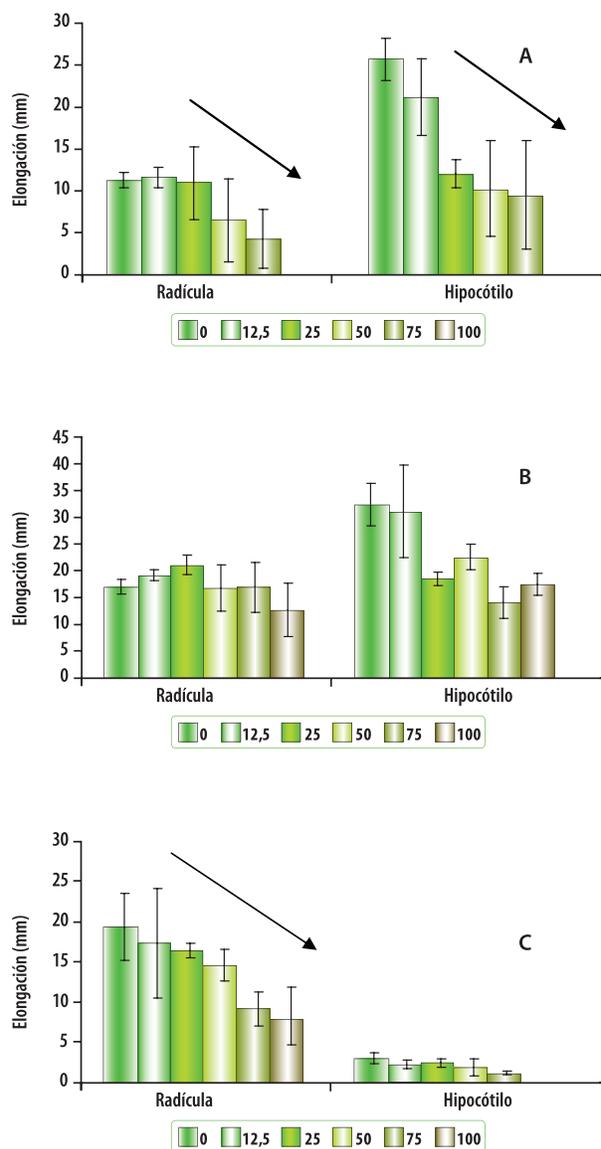


Fig. 3. Elongación de las radículas e hipocótilos obtenidos para las especies *Lactuca sativa* (A), *Medicago sativa* (B) y *Cucumis sativus* (C) expuestas a diferentes dosis de ripios impregnados con fluido a base de aceite mineral durante 120 horas. Las barras corresponden al error estándar  $[(n-1)s^2/\sigma^2]$ , con  $n=100$

En lo que se refiere a la elongación de las radículas e hipocótilos (Fig. 3), los resultados evidencian una marcada heterogeneidad en cuanto al efecto negativo sobre las radículas y vástagos de las plantas expuestas a los rípios. Sin embargo, se pudo observar que las especies *L. sativa* y *C. sativus* presentaron un patrón dosis-respuesta más apropiado para la estimación del efecto tóxico de los rípios sobre el crecimiento radical y del vástago.

Los resultados de los IG y las elongaciones de las radículas calculados previamente (Fig. 4) evidencian un índice de germinación similar. Esto significa que, a medida que se aumenta la dosis de rípio, disminuye el IG, siendo más acentuado el efecto en la especie *L. sativa*, en la cual se

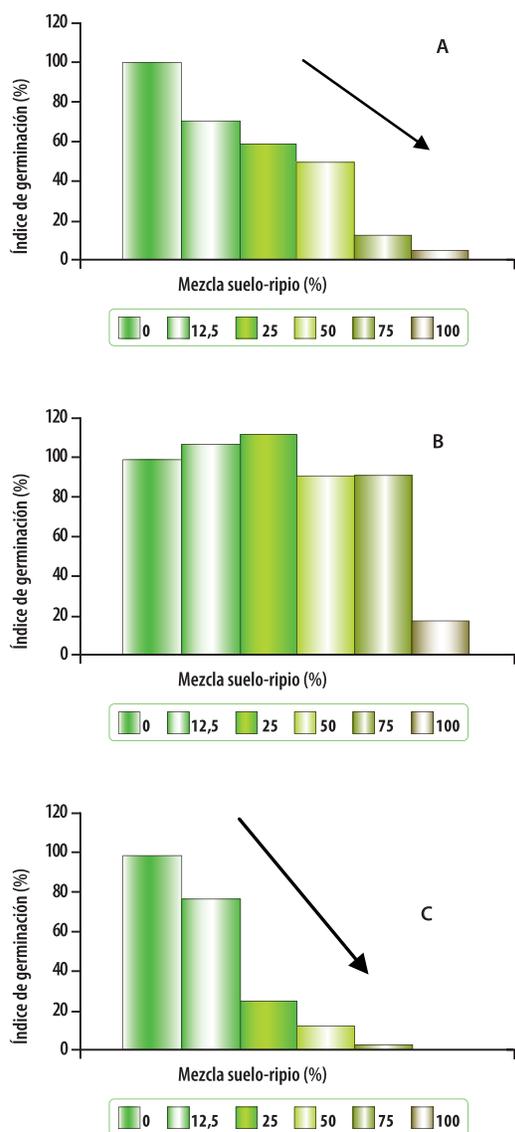


Fig. 4. Índice de germinación (IG) de las especies *Lactuca sativa* (A), *Medicago sativa* (B) y *Cucumis sativus* (C) expuestas a diferentes dosis de rípios impregnados con fluido a base de aceite mineral durante 120 horas

obtuvo un IG igual a cero en la dosis de 100% rípio (Fig. 4-A). Los IG obtenidos para la especie *L. sativa* indican que la dosis con 12,5% de rípio resulta moderadamente tóxica. Sin embargo, a partir de la dosis de 25% de rípio, los IG se hacen menores al 50%, lo cual sugiere que dichas dosis son altamente tóxicas [3, 12]. Para *C. sativus*, las dosis preparadas con 12,5% a 75% de rípio, resultaron moderadamente tóxicas, mientras que la dosis con 100% de rípio resultó altamente tóxica.

Caso contrario se pudo observar en *M. sativa*, cuyos IG se mantuvieron siempre por encima de 80%, excepto en la dosis con 100% rípio, lo cual indica que dichas dosis no resultan tóxicas para este bioindicador. No obstante, en la dosis con 100% rípio el IG no superó el 20%, razón por la cual esta dosis resulta altamente tóxica (Fig. 4-B).

En la Tabla 3, se propone una escala de toxicidad promedio con cinco grupos de toxicidad ascendente desde extremadamente tóxico ( $EC_{50} < 25\%$ ) hasta no tóxico ( $EC_{50} > 100\%$ ) que puede ser utilizada con fines comparativos. Finalmente, se procedió a determinar la concentración efecto media ( $EC_{50}$ ) para los 3 bioindicadores ensayados con las diferentes dosis de rípio, a partir de los porcentajes de germinación calculados previamente (Tabla 4).

Tabla 3. Escala ascendente de toxicidad para la comparación de resultados en la evaluación de la toxicidad de mezclas suelo-rípio sobre semillas comerciales de *Lactuca sativa*, *Medicago sativa* y *Cucumis sativus*

VALOR DE $EC_{50}$ (% de rípio)	CONDICIÓN
< 25	Extremadamente tóxico (E)
25 - 50	Altamente tóxico (D)
50 - 75	Moderadamente tóxico (C)
75 - 100	Ligeramente tóxico (B)
> 100	No tóxico (A)

Tabla 4. Valores de  $EC_{50}$  obtenidos para las especies *Lactuca sativa*, *Medicago sativa* y *Cucumis sativus* expuestas a diferentes dosis de rípios impregnados con fluido a base de aceite mineral durante 120 horas

BIOINDICADOR	$EC_{50}^a$	IC 95% <sup>b</sup>	CONDICIÓN (ver Tabla 3)
<i>Lactuca Sativa</i>	17,68	16,19 - 19,30	E
<i>Medicago sativa</i>	89,39	87,32 - 91,51	B
<i>Cucumis sativus</i>	49,79	42,67 - 58,10	D

<sup>a</sup> Concentración efecto media, <sup>b</sup> Intervalo al 95% de confianza

## DISCUSIÓN

La única especie con la cual se observó 100% de mortalidad en la dosis de rípio más concentrada fue *L. sativa* razón por la cual dicha especie puede ser considerada buena candidata para realizar posteriores estudios de fitotoxicidad con rípios de perforación impregnados con fluidos a base de aceite mineral. Otro aspecto importante es el hecho de que la especie *M. sativa* fue capaz de tolerar dosis de rípio menores o iguales a 75%.

El efecto inhibitorio de los rípios sobre las radículas e hipocótilos fue diferente para cada bioindicador. Sin embargo, en las especies *L. sativa* y *C. sativus*, se pudo apreciar una relación inversa entre la concentración de rípio y la inhibición en la elongación de radículas e hipocótilos. La tendencia obtenida en estos bioensayos evidencia que en *L. sativa* y *M. sativa* el tamaño del hipocótilo siempre es mayor que la radícula, caso contrario a lo observado para *C. sativus* (Fig. 3). Con base en estos resultados, se puede afirmar que es necesario considerar el parámetro más robusto; tal como la longitud del vástago en *L. sativa* y *M. sativa*, y la longitud de la radícula en el caso de *C. sativus*, cuando se requiera utilizar estas especies como bioindicadoras de la toxicidad de rípios impregnados con fluido a base de aceite mineral.

Utilizando los criterios para la interpretación de los IG, se obtiene que el rípio resulta altamente tóxico para los 3 bioindicadores para *L. sativa* a partir de dosis  $\geq 25\%$ , para *C. sativus* en dosis  $\geq 50\%$ , y para *M. sativa* sólo en la dosis con 100% rípio. Estos resultados son consistentes con las tendencias observadas en las evaluaciones de la germinación, demostrándose que *L. sativa* y *C. sativus* son las especies más sensibles a la contaminación con rípios (Fig. 4), a diferencia de *M. sativa*, quien resultó tolerante a altas concentraciones de este desecho.

Las  $EC_{50}$  de *L. sativa* y *C. sativus* fueron 17,68% y 49,79%, respectivamente, lo que corresponde con altos niveles de toxicidad (Tablas 3-4). En contraste, *M. sativa* obtuvo una  $EC_{50}$  89,39% evidenciando bajos niveles de toxicidad. Por su parte, los IG y las  $EC_{50}$  obtenidas demuestran que las especies *L. sativa* y *C. sativus* son buenas bioindicadoras del grado de fitotoxicidad que poseen los rípios de perforación evaluados. Caso contrario se observó con la especie *M. sativa*, la cual evidenció un comportamiento muy heterogéneo y elevados niveles de tolerancia a la exposición con rípios.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que las determinaciones de los IG y las  $EC_{50}$  pueden aportar información muy importante para predecir los efectos tóxicos de sustancias o mezclas de sustancias, en suelos

impactados como consecuencia de las operaciones de EyP (condiciones naturales), por lo cual podrían catalogarse como complementarios.

Tomando en consideración que los rípios de perforación pueden representar serios problemas ambientales por sus niveles de toxicidad, se hace necesario seguir desarrollando este tipo de ensayos empleando pastos tropicales, a los fines de establecer en el corto o mediano plazo, metodologías estándares que permitan establecer normativas ambientales Venezolanas que definan los rangos de toxicidad permisibles para las diferentes corrientes de desechos que se generaran en las actividades de la industria petrolera en tierra.

## CONCLUSIONES

*L. sativa* fue la única especie con la que se obtuvo el 100% de mortalidad en la mayor dosis de rípio impregnado con fluido a base de aceite y fue la que presentó el menor IG en la dosis de rípio más diluida (12,5%), lo cual indica su elevada sensibilidad. Esto permite catalogarla como un buen bioindicador para realizar posteriores estudios de fitotoxicidad con rípios de perforación impregnados con fluidos a base de aceite mineral.

Comparando los IG obtenidos en el presente estudio, el rípio de perforación impregnado con fluido a base de aceite resultó altamente tóxico para los 3 bioindicadores: en dosis de rípio  $\geq 25\%$  (*L. sativa*),  $\geq 50\%$  (*C. sativus*) y  $\geq 100\%$  (*M. sativa*).

Las  $EC_{50}$  de *L. sativa* y *C. sativus* fueron 17,68% y 49,79%, respectivamente, lo que corresponde con altos niveles de toxicidad. En contraste, *M. sativa* obtuvo una  $EC_{50}$  de 89,39% evidenciando bajos niveles de toxicidad.

Debido a la ausencia de bioensayos de fitotoxicidad para este tipo de desechos y otros generados en las actividades de la industria petrolera y a la falta de normativas ambientales nacionales específicas en esta materia, es preciso desarrollar este tipo de investigaciones, de tal manera que, en el corto plazo, sea posible generar protocolos de fitotoxicidad con especies tropicales autóctonas, alineadas con estándares internacionales que permitan minimizar desde la fuente los potenciales impactos ambientales ocasionados por las distintas corrientes de desechos asociadas a la industria petrolera.

## CONSIDERACIONES FINALES

Es preciso realizar experiencias similares empleando sustancias tóxicas de referencia, tales como sales de zinc y cromo, dado su amplio uso a nivel internacional, lo cual

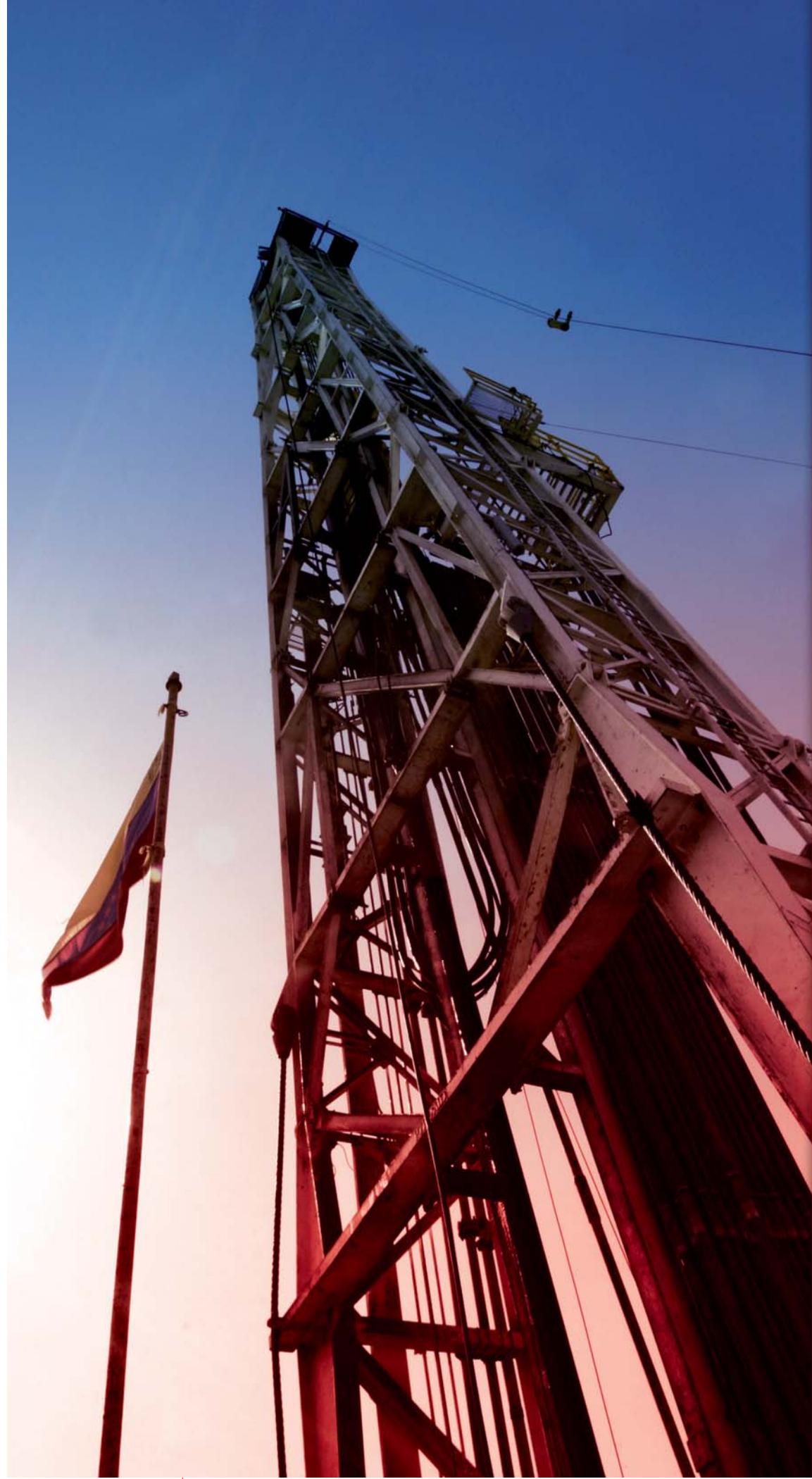
robustecería los bioensayos. Asimismo, se sugiere realizar estos protocolos de fitotoxicidad empleando semillas de pastos tropicales que presenten una amplia distribución en las áreas operativas de la industria petrolera.

Finalmente, se recomienda desarrollar e implantar, bioensayos de fitotoxicidad para los diferentes desechos generados en la industria petrolera, en especial, suelos contaminados con distintos tipos de crudo, rípios y lodos de perforación, fondo de fosas y arenas petrolizadas.

## REFERENCIAS

- [1] Ensayos toxicológicos y evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Ed. Castillo G. México: IMTA, 2004. 189 pp.
- [2] Sobrero, M.C.; Ronco, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas, G. Castillo, Ed., Ottawa, Canadá. 2004. 71-79 pp.
- [3] Tiquia, S.M. Evaluating phytotoxicity of pig manure from pig on litter system. Proceedings of the International Composting Symposium, P.R. Warman & B.R. Taylor, Ed., CBA Press Inc., Truro, N.S. 2000. Pp. 625-647.
- [4] Cairns, J.; Pratt, J. The scientific Basis of Bioassays. *Hydrobiología*. 1989. 188/189: 5-20.
- [5] Celis, J.; Sandoval, M.; Zagal, E.; Briones, M. Efecto de la adición de biosólidos urbanos y de salmonecultura sobre la germinación de semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) en un suelo patagónico. *J. Soil Sci. Plant Nut.* 2006. 6 (3): 13-25.
- [6] Iannacone, J.; Alvarino, L. Efecto ecotoxicológico de tres metales pesados sobre el crecimiento radicular de cuatro plantas vasculares. *Agricultura Técnica*. 2005. 65 (2): 198-203.
- [7] Hernández-Valencia, I.; Mager, D. Uso de *Panicum maximum* y *Brachiaria brizantha* para fitorremediar suelos contaminados con un crudo de petróleo liviano. *Bioagro*. 2003. 15 (3): 149-155.
- [8] Spurgeon, D.; Svendsen, C.; Hankarel, P.; Weeks, J.; Kille, P.; Fishwick, S. Review of Sublethal ecotoxicological Test for measuring harm in terrestrial ecosystems. R&D. Technical Report P5-063/TR1. Environment Agency, UK, 2002.
- [9] Environment Canada. Biological Test Method: Test for measuring emergence and growth of terrestrial plants exposed to contaminants in soil. Report Environmental Protection Series: EPM 1/RM/45. 2005.
- [10] Chapman, P. Ecotoxicology and pollution. *Mar. Pollut. Bull.* 1995. 31: 167-177.
- [11] OECD (Organization for Economic Cooperation and Development). Guideline for Testing Chemicals 208 (2003 final draft). *Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*. 2003.
- [12] Varnero M.; Rojas C.; Orellana R. Indices de fitotoxicidad en residuos orgánicos durante el compostaje. *Rev. C. Suelo Nutr. Veg.* 2007. 7 (1): 28-37.
- [13] Barberii, E. *El Pozo Ilustrado*. Quinta edición. Editorial Binev. FONCIED, Caracas. Pp 587-593. 2001.
- [14] Brandt, R.; Merkl, N.; Schultze-Kraft, R.; Infante, C.; Broll, G. Potential of vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash) for phytoremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils in Venezuela. *Intern. J. Phytorem.* 2006. 8 (4): 273-284.
- [15] Merkl, N.; Schultze-Kraft, R.; Arias, M. Influence of fertilizer levels on phytoremediation of crude oil-contaminated soils with the tropical pasture grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf. *Intern. J. Phytorem.* 2005.7(3): 217-230.
- [16] Merkl, N.; Schultze-Kraft, R.; Arias M. Effect of the tropical grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf on microbial population and activity in petroleum-contaminated soil. *Microbiol. Research*. 2006. 161 (1): 80-91.
- [17] USEPA (Environmental Protection Agency). EPA Method 3540 B. Test Methods For Evaluating Solid and Hazardous Waste. Soxhlet Extraction. 1994.
- [18] USEPA (Environmental Protection Agency). EPA 9045C. Test Methods For Evaluating Solid and Hazardous Waste. 1980.
- [19] Casanova, O. *Introducción a la Ciencia del Suelo*. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Agronomía. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Caracas. Venezuela. Capítulo 6. 1996.
- [20] Serrano, J.; Adams, M. Caracterización química y mineralógica de suelos ácidos de diferentes regiones de Venezuela. *Rev. Facultad de Ingeniería de la UCV*. 2001.16 (1): 67-71.
- [21] ASTM (American Society for Testing and Materials). Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests. E1963-98. Pp 1481-1500. 1998.
- [22] ISO (International Organization for Standardization). Soil Quality – Determinations of the Effects of pollutants on soil flora. Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. ISO 11296-2. 1995.
- [23] Sokal, R.; Rohlf, J. *Biometry. The principles and practice of statistic in biological research*. W.H. Freeman and Company, San Francisco. 1969.
- [24] Rivera-Cruz, M.; Trujillo-Narcia, A. Estudio de toxicidad vegetal en suelos con petróleos nuevo e intemperizado. *Interciencia*. 2004. 29 (7): 369-376.
- [25] Rivera-Cruz, M.C.; Trujillo-Narcia, A.; Miranda de la Cruz, M.; Maldonado, E. Evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleos nuevo e intemperizado mediante ensayos con leguminosas. *INTERCIENCIA*. 2005. 30 (6): 326-331.

- [26] Zucconi, F.; Pera, A.; Forte, M.; De Bertoli, M. Evaluating toxicity in immature compost. *Biocycle*. 1981. 22: 54–57.
- [27] USEPA (Environmental Protection Agency). Trimmer Spearman-Kärber (TSK) program version. 1.5. EPA, Ecological Monitoring Research Division, EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory. Ohio, USA. 1993.
- [28] USEPA (Environmental Protection Agency). Ecological effects Test Guidelines. OPPTS 850. 42000. Seed Germination / Root elongation Toxicity Test. USEPA 712-C-96-154. 1996.



VISIÓN TECNOLÓGICA VISIÓN TECNOLÓGICA VISIÓN TECNOLÓGICA



## CONVERSIÓN ELECTROQUÍMICA DE MOLÉCULAS AZUFRADAS PRESENTES EN COMBUSTIBLES LÍQUIDOS: ELECTROPOLIMERIZACIÓN VS. HIDRÓGENO ATÓMICO ELECTROLÍTICAMENTE ADSORBIDO SOBRE PALADIO (PD-H\*)

### RESUMEN

Luis F. D'Elia Camacho  
PDVSA Intevep

Jorge Moncada  
PDVSA Intevep

Yolimar Gandica  
PDVSA Intevep

Víctor Báez  
PDVSA Intevep

La conversión y remoción de moléculas azufradas presentes en hidrocarburos es un área de interés para una industria petrolera que fundamentará su negocio principal en el tratamiento de crudos pesados y extrapesados. Los sistemas electroquímicos ofrecen la posibilidad de establecer esquemas eficientes y ambientalmente amigables a bajas temperaturas y presiones de operación, donde el principal insumo se relaciona a la energía eléctrica necesaria para provocar el cambio químico. Los conceptos de electropolimerización vs. hidrógeno atómico electrolíticamente adsorbido sobre paladio (Pd-H\*) han sido evaluados para la transformación de tiofeno y sus derivados. En general, la vía de electropolimerización depende de la reacción de crecimiento del sólido o polímero conductor sobre el electrodo; dicho proceso se ve desfavorecido bajo ciertas condiciones siendo necesaria la definición de esquemas que aseguren el consumo de intermediarios de reacción por vías diferentes a la electropolimerización y por ende la desaparición total del compuesto orgánico azufrado. Por otra parte, la conversión de la molécula azufrada para producir H<sub>2</sub>S (entre otros productos), asistida electroquímicamente, con Pd-H\* basa su alta eficiencia en el bajo grado de complicación y alta reactividad química del hidrógeno atómico. Basado en los conceptos fundamentales y evidencias experimentales, el proceso resulta promisorio para el hidrotreamiento con hidrógeno atómico electrolítico de matrices de hidrocarburos.

### ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF CONTAINING SULPHUR COMPOUNDS IN LIQUID FUELS: ELECTROPOLYMERISATION VS. ATOMIC HYDROGEN ELECTROLITICALLY ADSORBED ON PALLADIUM (PD-H\*)

#### ABSTRACT

*Sulphur containing hydrocarbons conversion and removal stand is a notable area for an oil company whose core business will be based on heavy and extra heavy oil upgrading. Electrochemical process are environmentally friendly systems that efficiently operate under mild conditions (low pressure and temperature), based on electricity as the main utility. Electro-polymerisation vs. Electro-absorbed atomic hydrogen on Pd (Pd-H\*) have been evaluated as options for thiophene and its derivatives conversion. Electro-polymerisation is influenced by the conducting polymer growing or deposition onto the electrode surface. This reaction is unfavoured under certain conditions; therefore, new approaches to increase intermediates consumption may need to be considered. Sulphur transformation, to generate H<sub>2</sub>S and others products, by its reaction with Pd-H\* seems to be a potential hydrogenation option under mild conditions, based on the high chemical reactivity of electrolytic atomic hydrogen.*

Los combustibles líquidos automotores poseen compuestos azufrados que tienen efectos corrosivos sobre partes del motor y nocivos para el ambiente. Por esta razón, la eliminación de dichos componentes establece una meta de cero contenido de azufre en los combustibles para el 2010. El proceso industrial por excelencia para la desulfuración de combustibles involucra sistemas termoquímicos o catalíticos que utilizan condiciones severas de temperaturas y presión. Adicionalmente, ciertos derivados del tiofeno (benzotiofenos y dibenzotiofenos) son considerados como refractarios por su baja reactividad en sistemas convencionales.

Diversos son los casos de estudio que concentran esfuerzos en lo que al tema de desulfuración (DeS) se refiere, desde nuevos desarrollos de catalizadores hasta procesos económicamente competitivos. Paralelamente, existen

iniciativas que promueven el desarrollar tecnologías emergentes amigables al ambiente y que operen bajo condiciones menos severas [1-5].

La electroquímica ofrece la posibilidad de establecer conceptos eficientes a bajas temperaturas y presiones de operación, donde el principal insumo se relaciona a la energía eléctrica necesaria para provocar el cambio químico.

Los procesos de electropolimerización dependen en alto grado de las condiciones de reacción empleadas (solvente, tipo de electrolito soporte, grado de acidez del medio, material electródico, entre otros). Diversos reportes sobre la oxidación del tiofeno y sus derivados persiguen la preparación de polímeros debido a sus excepcionales propiedades conductoras y su uso potencial en dispositivos eléctricos. La oxidación del tiofeno y sus derivados en medio acuoso

presenta una serie de inconvenientes: poca solubilidad del tiofeno, alto potencial de oxidación y alta reactividad del radical catión tienilo con solventes nucleofílicos, lo cual inhibe la reacción de electropolimerización [6-13]. La Fig. 1 ilustra el conjunto de reacciones que tienen lugar sobre el electrodo: inicialmente, se tiene la oxidación de la molécula azufrada para producir el conocido radical catión, el cual por acoplamientos químicos con otros radicales y oxidaciones consecutivas promueve el crecimiento de la cadena y, por ende, la formación del depósito polimérico sobre el electrodo. La mayoría de los estudios se han concentrado en definir condiciones óptimas que favorezcan la producción de polímeros de tiofeno y sus derivados con propiedades conductoras según las aplicaciones; sin embargo, pocos estudios han planteado la vía de electropolimerización o electrooxidación como proceso de remoción de compuestos azufrados en combustibles líquidos [14,15].

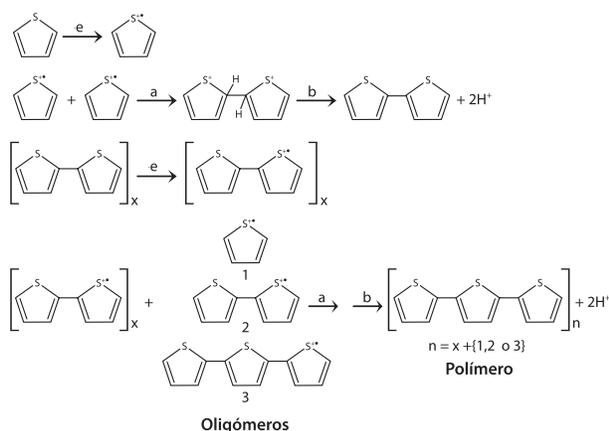


Fig. 1. Esquema de reacción propuesto para la electrooxidación de TF, formación de oligómeros y su polímero

La conversión electroquímicamente asistida de moléculas orgánicas o hidroconversión asistida involucra: (i) reducción del agua para generar el hidrógeno atómico sobre una de las caras de la membrana de paladio ( $\text{Pd-H}^*$ ); (ii) difusión o permeación de  $\text{H}^*$  a través del seno del Pd hasta la cara opuesta a la de generación  $\text{H}^*$  y (iii) descomposición del compuesto orgánico ( $\text{R=R}'$ ) por su reacción directa con el  $\text{Pd-H}^*$  permeado; según las ecuaciones:

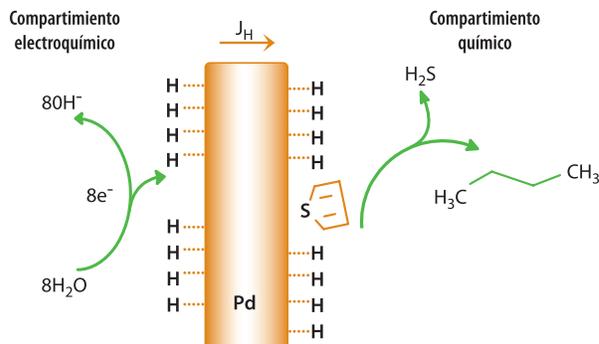
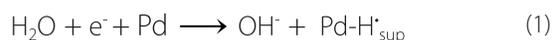


Fig. 2. Esquema del concepto de conversión de tiofeno, asistida electroquímicamente, por su reacción con  $\text{Pd-H}^*$

La Fig. 2 esquematiza el concepto, ejemplificando su aplicación en la conversión de tiofeno por su reacción con  $\text{Pd-H}^*$ .

La reactividad de la especie  $\text{Pd-H}^*$  ha sido establecida para la transformación de dióxido de carbono, óxido nitroso y otros compuestos orgánicos insaturados [16-19]. Adicionalmente, PDVSA Intevp ha demostrado el concepto de aplicabilidad en reacciones de desulfuración y desmetalización, asistida electroquímicamente, con la especie  $\text{Pd-H}^*$  [20-22].

El presente trabajo presenta un estudio comparativo sobre las opciones electroquímicas de conversión de compuestos azufrados vía electropolimerización e hidrógeno atómico electroquímicamente adsorbido sobre paladio ( $\text{Pd-H}^*$ ). Basado en las evidencias experimentales se establecen las ventajas y desventajas de cada sistema que contribuirán a establecer la potencialidad de una de las opciones electroquímicas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Electropolimerización de tiofeno y sus derivados

Las electrólisis galvanostáticas se llevaron a cabo a 25 °C en un reactor electroquímico mostrado en la Fig. 3. Las reacciones electroquímicas fueron realizadas aplicando densidades de corrientes anódicas entre 1 y 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 360 min. Las moléculas azufradas evaluadas fueron tiofeno (TF) (Aldrich, 99%), bitiofeno (BTF) (Aldrich, 97%) o tertiofeno (TTF) (Aldrich, 99%) en  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (Aldrich, 98%) 0.1 M +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (J.T. Baker, HPLC grade). Las concentraciones de las soluciones evaluadas oscilan según: TF (0,6-0,9) mM para BTF (0,3-0,4) mM y TTF (0,2-0,3) mM.

### Conversión asistida con hidrógeno atómico electroquímicamente adsorbido sobre paladio ( $\text{Pd-H}^*$ )

El reactor electroquímico utilizado tanto en los ensayos de hidroconversión como en la preparación del paladizado

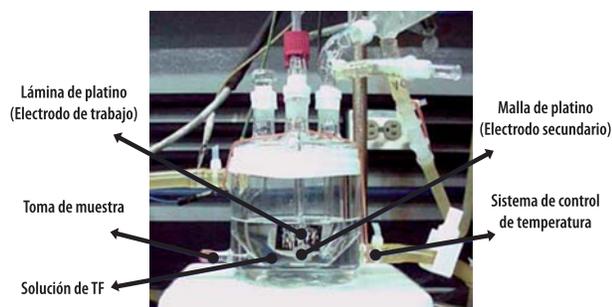


Fig. 3. Reactor electroquímico por carga empleado en las reacciones de electropolimerización

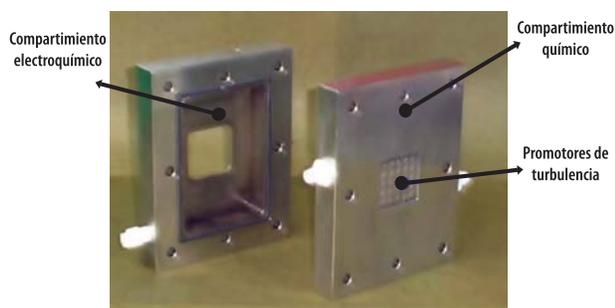
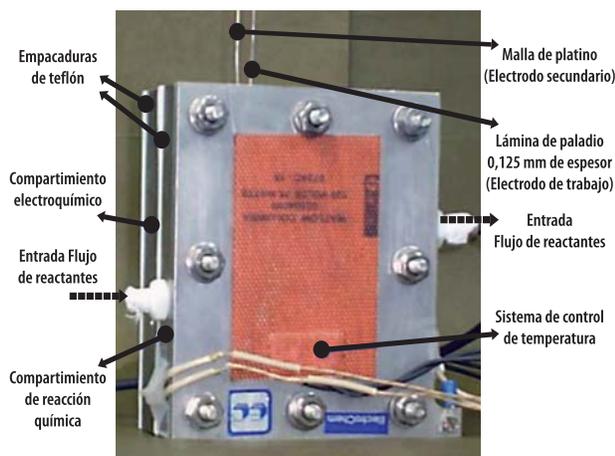


Fig. 4. Reactor electroquímico empleado en las reacciones con hidrógeno atómico electrolíticamente adsorbido sobre paladio a) Vista frontal y b) Vista interna

(deposición de Pd sobre membrana de Pd) consta de dos compartimentos de acero inoxidable recubiertos con teflón: uno de reacción química y otro de reacción electroquímica (Fig. 4). El hidrógeno es generado por la aplicación de  $-33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 24 h en NaOH 0,1 M en el compartimento electroquímico del reactor, según la reacción (1). El  $\text{H}^*$  generado permea a través del paladio (ecuación 2) y reacciona en la superficie con una solución de TF en n-heptano (1260 ppm) a  $40^\circ\text{C}$  en el compartimento de reacción química (ecuación 3).

Diferentes depósitos de Pd (negro de paladio) sobre Pd se prepararon (a partir de una solución de  $\text{PdCl}_2$  0,13 M en HCl 1 M) aplicando  $-1,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , en el compartimento electroquímico por 30, 90, 180 y 360 min en NaOH 0,1 M. El objetivo es evaluar el efecto del depósito de Pd sobre la conversión del tiofeno.

### Identificación y cuantificación de productos de reacción

La conversión de las moléculas azufradas fue determinada empleando un cromatógrafo Agilent Technologies Modelo 6890 N acoplado a un detector de masas Modelo 5973 (GC-MS). El contenido de azufre de los polímeros producidos en las reacciones de polimerización fue estimado empleando un equipo de análisis elemental LECO, Modelo CS-400. La determinación de azufre en los oligómeros, producidos durante la electropolimerización, fue medida por fluorescencia de rayos X (FRX) empleando un espectrómetro Phillips, modelo PW-1400. Finalmente, el peso molecular promedio de dichos oligómeros se determinó por cromatografía de permeación de gel (GPC). Es necesario destacar que antes de los análisis de los oligómeros fue necesario aislar los mismos del medio de reacción mediante extracciones líquido-líquido en mezcla dietil éter (J.T. Baker, HPLC grade): metanol (J.T. Baker, HPLC grade) 15:2.

Para el caso de la conversión del tiofeno con  $(\text{Pd}\text{-H}^*)$  sólo se estudió la desaparición del tiofeno en solución y no la formación de productos. La generación de  $\text{H}_2\text{S}$  durante la reacción fue seguida cualitativamente a través de un método colorimétrico.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Electropolimerización de tiofeno y sus derivados

La Fig. 5 muestra el perfil de consumo de TF (expresada como concentración total de azufre) a diferentes densidades de corriente anódica, donde claramente se aprecia que el consumo de TF se acelera con el aumento de la densidad de corriente aplicada.

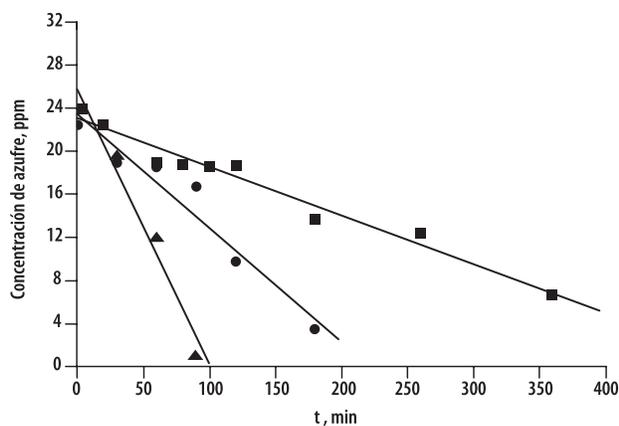


Fig. 5. Perfil de consumo de TF (expresado como concentración total de azufre) a diferentes densidades de corriente anódica (mA.cm<sup>-2</sup>): ■ 1,0; ● 3,5 y ▲ 5,0

Para las electrólisis realizadas a 1,0 mA.cm<sup>-2</sup> no se observó la formación de algún depósito sobre la superficie del electrodo (0% de polimerización); en otras palabras, la formación de oligómeros es favorecida. Un 65% de electropolimerización se alcanzó aplicando 3,5 mA.cm<sup>-2</sup> y 55% aplicando 5,0 mA.cm<sup>-2</sup>. El bajo rendimiento de electropolimerización a 5,0 mA.cm<sup>-2</sup> se debe posiblemente a la sobre oxidación del polímero, que no es más que la electrodisolución del mismo para formar especies u oligómeros en solución [23].

La Fig. 6 muestra los perfiles de consumo de TF, generación de oligómeros y formación de polímero a 3,5 mA.cm<sup>-2</sup>. Una vez que el tiofeno es totalmente consumido después de 144 minutos, el porcentaje de electropolimerización presenta un máximo para luego disminuir conforme aumenta gradualmente el porcentaje de formación de oligómeros. La disminución progresiva del porcentaje de electropolimerización en el tiempo se explica considerando la inestabilidad del polímero debido a su sobre oxidación por efecto de la corriente aplicada, lo cual genera la disolución del polímero depositado sobre el electrodo. En los inicios de la electrólisis, los oligómeros pueden producirse solamente a partir de la electrooxidación del TF (Fig. 1); mientras que momentos antes del consumo total del TF los oligómeros son generados paralelamente por la oxidación del TF y disolución del polímero. Después de 144 minutos (consumido todo el TF) los oligómeros sólo pueden ser generados por la disolución del polímero. El balance de masa realizado a 180 min, indica que todo el azufre contenido como TF (inicialmente 100%) fue transformado a: oligómeros (32%) y polímero (68%). Dichos oligómeros fueron analizados por GPC obteniéndose una masa molecular promedio de 322 Da, lo que equivale a cuatro unidades monoméricas de TF unidas entre sí.

La electrooxidación de BTF y TTF aplicando 3,5 mA.cm<sup>-2</sup> muestra que el consumo de BTF y TTF en función del

tiempo siguen la tendencia: TTF>BTF>TF (Fig. 1); es decir, la reactividad de los compuestos azufrados estudiados es mayor con el aumento de tamaño de las moléculas. La reactividad electroquímica de los compuestos azufrados puede ser explicada considerando la estabilidad del producto formado, ya que los radicales cationes generados en la electrooxidación de TTF son más estables que los de BTF y estos a su vez más estables que los del TF. Los porcentajes de electropolimerización de las moléculas evaluadas siguen la tendencia: TF (75%) >BTF (56%) >TTF (43%). La diferencia entre las tendencias de oxidación (TTF>BTF>TF) y electropolimerización (TF>BTF>TTF) se puede explicar considerando que a mayor estabilidad del radical catión formado, se esperan menores eficiencias de electropolimerización ya que se inhibe el acoplamiento de los mismos y por ende el crecimiento del polímero.

Con la finalidad de conocer el efecto del tamaño del monómero en la reacción de electropolimerización, los oligómeros obtenidos a partir de la electrooxidación de TF (los correspondientes a 4 unidades monoméricas de TF acopladas) fueron electroquímicamente oxidados aplicando una densidad de corriente de 3,5 mA.cm<sup>-2</sup> por 360 min. En este caso, no se observó ninguna evidencia de deposición de polímero sobre la superficie del electrodo de platino; por lo cual, la electropolimerización de compuestos azufrados es influenciada de manera determinante por el tamaño de las unidades monoméricas. En otras palabras, el proceso de polimerización es favorecido por aquellas unidades monoméricas compuestas por tres o menos unidades de TF, ya que la electrooxidación de oligómeros compuestos por 4 unidades de tiofeno no producen ningún polímero. La Fig. 1 resume esquemáticamente los pasos involucrados en la reacción del TF, resaltando el acoplamiento del radical catión como paso previo al crecimiento del polímero, lo cual

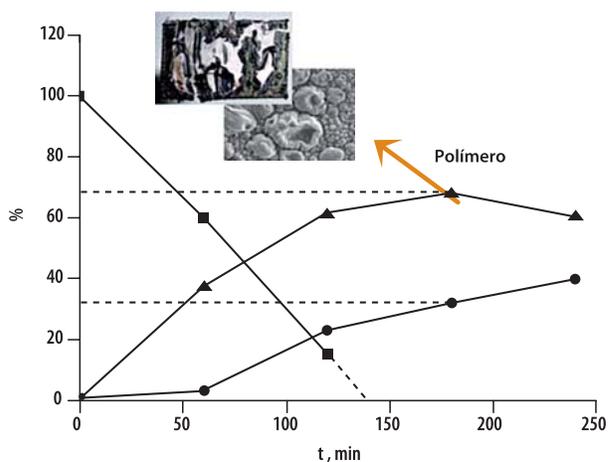


Fig. 6. Perfiles de la reacción llevada a cabo aplicando una densidad de corriente anódica de 3,5 mA.cm<sup>-2</sup> ■ Consumo de TF, ● Generación de oligómeros y ▲ Formación de polímero

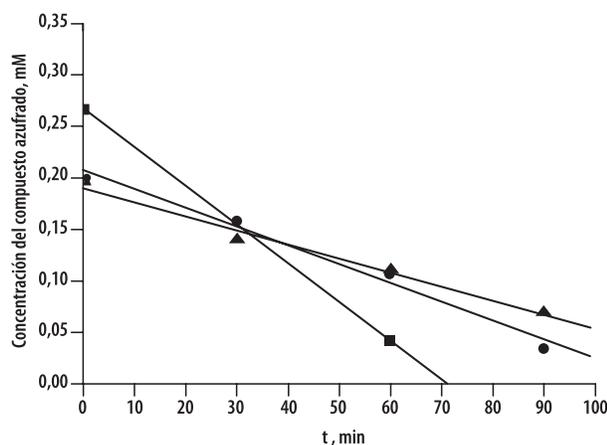


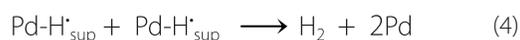
Fig. 7. Perfil de concentración del consumo de moléculas azufradas a una densidad de corriente anódica de 3,5 mA.cm<sup>-2</sup>: ■TTF; ●BTF y ▲TF

está íntimamente relacionado al tamaño de los oligómeros precursores (menores a tres unidades monoméricas de TF favorecen la electropolimerización).

### Conversión asistida con hidrógeno atómico electrolíticamente adsorbido sobre paladio (Pd-H<sup>\*</sup>)

Los resultados preliminares para la conversión de tiofeno (H<sub>2</sub>S fue detectado cualitativamente como producto) se muestran en la Fig. 8, para lo cual se aprecia que el aumento de la cantidad de Pd depositada sobre la lámina no refleja un incremento lineal del grado de conversión del tiofeno (Fig. 8a).

El máximo de conversión (38%), a las condiciones experimentales, se registró con un depósito de Pd de 0,14 g. De la misma forma, el espesor de la membrana de Pd también afecta considerablemente la conversión de tiofeno. La Fig. 8b indica que la conversión del tiofeno aumenta gradualmente (38%) hasta llegar a un espesor de la lámina óptimo (0,125 mm) para después disminuir con el aumento del espesor. Este comportamiento podría deberse al acoplamiento complejo de factores que no permiten establecer una tendencia clara atribuida a que la variación del espesor de la membrana influye el tiempo que le toma al H<sup>\*</sup> llegar a la superficie de reacción, además de la posibilidad de recombinación en los casos de máxima concentración superficial de H<sup>\*</sup> (bajos espesores de la membrana de Pd). En cualquier caso, la conversión de tiofeno con H<sup>\*</sup> disminuye en la medida que la cantidad superficial H<sup>\*</sup> es menor; en el caso de saturación superficial, la disponibilidad de H<sup>\*</sup> es afectada por reacciones competitivas como la recombinación de hidrógeno atómico para formar hidrógeno molecular:



por tanto, se requieren de condiciones controladas en la generación del H<sup>\*</sup> para evitar la disminución de la eficiencia de conversión de tiofeno debido a cualquier reacción competitiva.

Basado en los resultados anteriores, la conversión del tiofeno es dependiente de la masa de paladio depositada en la lámina, su espesor entre otros factores. De esta forma, es necesario continuar estudios de optimización de condiciones de operación y mejoras en el sistema de reacción enfocadas a remover controlada y eficientemente el azufre contenido en moléculas modelos y matrices reales complejas como gasolina y diesel.

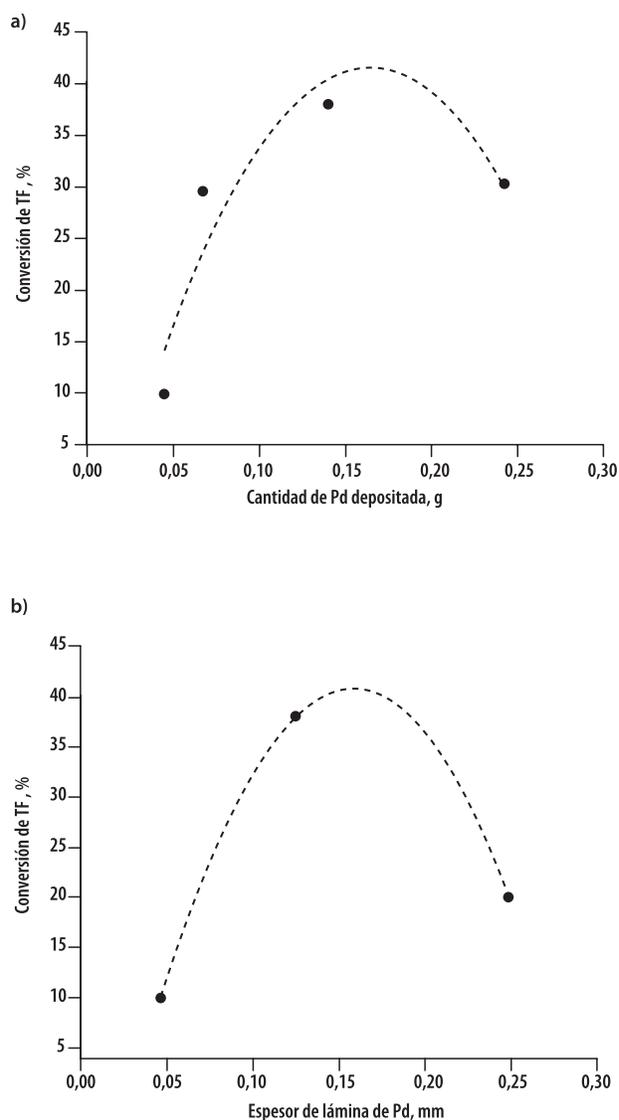


Fig. 8. Conversión del tiofeno con Pd-H<sup>\*</sup> en función de a) masa de paladio depositada sobre la membrana de Pd (0,125 mm de espesor) y b) espesor de la lámina de Pd con una masa constante de Pd depositado (0,1 g)

## CONCLUSIONES

La electrooxidación y electropolimerización de TF llevadas a cabo claramente muestran la influencia de las densidades de corriente anódicas aplicadas. A pesar de que la electrooxidación de TF es favorecida con el incremento de la corriente, el porcentaje de electropolimerización disminuye. Para evitar la sobre oxidación del polímero, alcanzar el mayor porcentaje de electropolimerización y minimizar la descomposición del electrolito soporte, la reacción electroquímica debe llevarse bajo condiciones específicas. El hecho de no concretar altas eficiencias de electropolimerización limita la aplicabilidad en la remoción de los compuestos azufrados, por lo cual se hace necesario definir otras rutas experimentales que favorezcan la conversión a expensas del consumo de intermediarios de reacción.

Por otra parte, la conversión de compuestos azufrados con hidrógeno atómico electrolíticamente adsorbido sobre paladio ( $\text{Pd-H}^*$ ), vía permeación de hidrógeno, podría ofrecer la opción de remover el contenido de azufre presente en combustibles líquidos (gasolina y diesel) hasta valores muy cercanos a cero sin pérdidas importantes de rendimiento bajo condiciones poco severas de temperatura y presión. El concepto utiliza hidrógeno generado electroquímicamente de una forma, segura y limpia a partir de la electrólisis del agua.

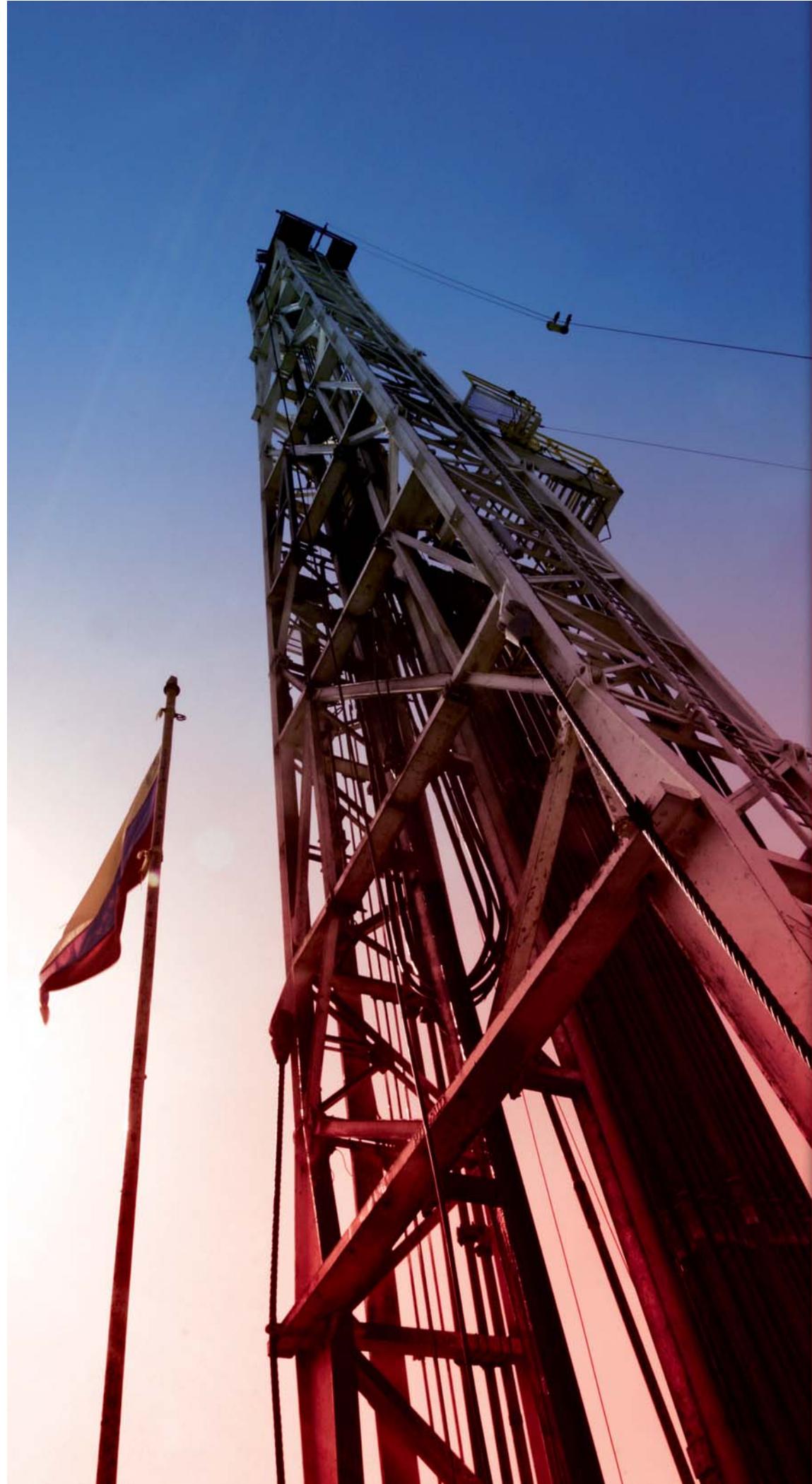
## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA Intevep por el permiso para la publicación del presente trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Wang B.; Zhu J.; Ma H. Desulfurization from thiophene by  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure. *J. Hazard. Mater.* 164: 256-264. 2009.
- [2] Jiang X.; Li H.; Zhu W.; He L.; Shu H.; Lu J. Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant. *Fuel.* 8: 431-436. 2009.
- [3] Fan Q.; Zhao D.; Dai Y. The research of ultra-deep desulfurization in diesel via ultrasonic irradiation under the catalytic system of  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{COOH-FeSO}_4$ . *Pet. Sci. Technol.* 27: 302-314. 2009.
- [4] Wang W.; Wang S.; Liu H.; Wang Z. Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation. *Fuel.* 86: 2747-2753. 2007.
- [5] Wang W.; Wang S.; Liu H.; Wang Z. A new approach to deep desulfurization of gasoline by electrochemically catalytic oxidation and extraction. *Fuel Process. Technol.* 88: 1002-1008. 2007.
- [6] Sakmeche N.; Bazzaoui E. A.; Fall M.; Jouini M.; Aeiya S.; Lacroix J.C.; Aaron J.J.; Lacaze P.C. Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water. *Synth. Met.* 84:191-192. 1997.
- [7] Lund H. A century of Organic Electrochemistry. *J. of Electrochem. Soc.* 149: S22-S33. 2002.
- [8] Schreiber R.; Grez P.; Cury P.; Veas C.; Merino M.; Gómez H.; Córdova R.; Valle M.A. Nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene) Part 1. Effect of electrolyte and monomer concentration in dichloromethane. *J. of Electroanal. Chem.* 430:77-90. 1997.
- [9] Roncali J., Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications *Chem. Rev.* 92: 711-738. 1992.
- [10] Schopf G.; Kossmehl G.; Polythiophenes: electrically conductive polymers, *Advances in polymer science*, Springer, Berlin, 1997.
- [11] Otero T.F. Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4: 1-37 2003.
- [12] Xiao H.; Guangming W.; Wong T. K. S.; Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions *Synth. Met.* 106: 145-150. 1999.
- [13] Aeiya S.; Bazzaoui E.A.; Lacaze P.; Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media. *J. of Electroanal. Chem.* 434 153. 1997.
- [14] Schuker R.C. Inventor; Baird W.C. Inventor; ExxonMobil Res. & Eng. Co., beneficiario, Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha using ionic liquids Estados Unidos, patente No. US 6,274,026 B1. 2001.
- [15] Schuker R.C. Inventor; ExxonMobil Res & Eng. Co., beneficiario, Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha Estados Unidos, patente No. US 6,338,788 B1. 2000.
- [16] Iwakura, C.; Takezawa, S.; Inoue, H. Catalytic reduction of carbon dioxide with atomic hydrogen permeating through palladized Pd sheet electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1998 Nov; 459 (1 Suppl): 167-169.
- [17] Maki, S.; Harada, Y.; Matsui, R.; Okawa, M.; Hirano, T.; Niwa, H.; Koizumi, M.; Nishiki, Y.; Furuta, T.; Inoue, H.; Iwakura, C. Effect of solvent and hydrogen during selective hydrogenation. *Tetrahedron Lett.* 2001 Nov; 42 (47 Suppl): 8323-8327.
- [18] Iwakura, C.; Yoshida, Y.; Inoue, H. A new hydrogenation system of 4-methylstyrene using a palladinized. *J. Electroanal. Chem.* 1997 June 431 (1 Suppl): 43-45.
- [19] Yoshida, Y.; Ogata, S.; Nakamatsu, S.; Shimamura, T.; Kikawa, K.; Inoue, H.; Iwakura, C. Catalytic reduction of nitrous oxide with atomic hydrogen permeating through palladized Pd sheet electrodes. *Electrochim. Acta* 1999 June 44 (20 Suppl): 3585-3587.

- [20] D'Elia, L.F. Inventor; Báez, V. Inventor; Rodríguez, G. Inventora; Intevep S.A., beneficiario. Process for treating hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen. Estados Unidos, patente sometida No. US 12/142,139. 2008.
- [21] D'Elia, L.F. Inventor; Rodríguez, G. Inventora; Gandica, Y. Inventora; Báez V. Inventor; Intevep S.A., beneficiario. Improved desulphurization of hydrocarbon feeds using electrolytic hydrogen Estados Unidos, patente sometida No. US 12/178,669. 2008.
- [22] Báez, V. Inventor; Sánchez, D. Inventor; Intevep S.A., beneficiario. Desulfurization process of hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen. Estados Unidos, patente No. US 7,244,351. 2006.
- [23] Mukoyama I.; Aoki K. J. Chen, Electrochemical dissolution of polythiophene films J. Electroanal. Chem. 531(2): 133-139. 2002.



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

## REMOCIÓN BIOLÓGICA DE FENOLES EN AGUAS SALINAS DE SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO DE REFINERÍAS

### RESUMEN

Carmen Rivas  
PDVSA Intevep

Los microorganismos capaces de crecer en agua de mar, a expensas de compuestos orgánicos, pueden ser responsables de la remoción de éstos en sistemas de enfriamiento de refinerías, si se adecuan las condiciones para incrementar su actividad metabólica.

Exmirna Castillo  
PDVSA Intevep

En este trabajo, se identificaron microorganismos capaces de crecer en aguas salinas a expensas de fenoles y otros compuestos orgánicos en efluentes de sistemas de enfriamiento de refinerías, a fin de desarrollar una tecnología biológica para el tratamiento de los mismos, a bajo costo y facilidad operacional respecto a otros procesos.

Gabriela Rivas  
PDVSA Intevep

Se identificaron los géneros *Pseudomonas* y *Bacillus* como predominantes. Se considera el uso de estos microorganismos halotolerantes como una opción para el tratamiento de efluentes salinos con alto contenido de fenoles.

Aniuska Leal  
PDVSA Intevep

Delia López  
PDVSA Intevep

### BIOLOGICAL REMOVAL OF PHENOLS IN SALT WATERS OF REFINERY COOLING SYSTEMS

Víctor Londoño  
PDVSA Intevep

### ABSTRACT

*Some microorganisms able to grow in seawater, using organic compounds, may be responsible for the removal of compounds in cooling systems of refineries, provided that environmental system conditions are adjusted to increase their metabolic activity.*

Fernando Camacho  
PDVSA Intevep

*In this paper, we isolated microorganisms that develop in marine waters containing dissolved phenols and other organic compounds used for cooling water systems of refineries in order to develop a biological technology to treat their effluents, allowing the removal of phenols and other organic compounds, at low cost and ease operation compared to other processes.*

*We found Pseudomonas and Bacillus as prevailing genera. It is considered the use of these halotolerant bacteria as an option for treating high salinity effluent containing phenolic compounds.*

Dentro de los procesos de depuración de aguas residuales, los tratamientos biológicos constituyen una buena opción debido a su eficiencia y bajo costo. Estos procesos se basan en el aprovechamiento de la capacidad de algunos microorganismos para utilizar, transformar y descomponer la materia orgánica biodegradable, a partir de la cual obtienen la fuente de carbono y energía necesarios para llevar a cabo sus funciones metabólicas. Para que estos procesos puedan ser utilizados en sistemas de biorremediación, es necesario que existan en el medio las condiciones fisicoquímicas adecuadas. Se necesitarán determinadas poblaciones de microorganismos autóctonos, capaces de utilizar hidrocarburos como fuente de energía y aceptores de electrones que oxiden enzimáticamente carbonos presentes en los hidrocarburos, así como condiciones óptimas de pH y de temperatura [1, 2].

En el diseño de un reactor para tratamiento biológico de aguas residuales se requiere conocer los siguientes

factores: a) características del efluente a tratar, b) la cinética de la reacción que gobierna el proceso de tratamiento, c) las condiciones ambientales locales, d) la capacidad de producción, e) los requerimientos del proceso de tratamiento y f) las características y volúmenes de los productos generados. La cinética describe las velocidades a las cuales se desarrollan las reacciones químicas y bioquímicas en diferentes condiciones. También debe considerarse como un factor influyente los costos de inversión y de operación del reactor [2].

Se ha estudiado el proceso de remoción de fenoles en condiciones de laboratorio a partir de diferentes cepas de bacterias, principalmente, de los géneros *Pseudomonas* y *Bacillus*, tanto en cultivos por lote como con células inmovilizadas. La eficiencia de los procesos ha sido superior al 95% [3, 4, 5].

En este estudio, se evaluó, en el laboratorio, la capacidad de consorcios bacterianos obtenidos de aguas salinas de

sistemas de enfriamiento de las Refinerías de Cardón y de Amuay, para remover fenoles contenidos en las mismas.

## METODOLOGÍA

### Caracterización fisicoquímica y microbiológica de las muestras de agua

Se realizó una caracterización fisicoquímica y microbiológica de las muestras de agua de mar provenientes de los canales de descarga de las aguas de enfriamiento de la Refinería de Cardón y de los separadores de sistemas de enfriamiento de la Refinería de Amuay.

La caracterización microbiológica se realizó mediante la determinación de organismos heterótrofos totales, por dilución en serie, en caldo nutritivo de acuerdo con la norma NACE para monitoreo del crecimiento bacteriano [6]. Fueron aislados y purificados por agotamiento, en placas de agar tripticosa de soya marca HiMedia, cada uno de los morfotipos encontrados en las muestras de agua evaluadas.

En la caracterización fisicoquímica, se determinó la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de acuerdo con la norma ASTM [7]. El contenido de fósforo total se determinó por el método colorimétrico con ácido vanadomolibdofosfórico; el contenido de nitrógeno y el contenido de compuestos fenólicos se determinaron de acuerdo con las normas COVENIN y normas EPA [8-12].

### Cultivos de enriquecimiento

Se prepararon cultivos con agua de mar proveniente de los separadores de proceso y de conversión del sistema de enfriamiento de la Refinería de Amuay. El inóculo consistió en un consorcio de bacterias aisladas de muestras de agua de la misma localidad. Al finalizar la experiencia, se aislaron todas las cepas presentes en el cultivo para comparar los morfotipos en relación con el tiempo inicial.

Se realizó un segundo ensayo en iguales condiciones, pero utilizando como inóculo cepas aisladas de los canales del sistema de enfriamiento de la Refinería de Cardón.

### Caracterización e identificación de las cepas bacterianas aisladas

Se caracterizaron a través de un sistema comercial de pruebas bioquímicas galerías API 20 E para bacterias Gram negativas marca BioMeriux®, cada uno de los distintos morfotipos de bacterias. Son pruebas simples que se han desarrollado para demostrar en forma clara una determinada característica bioquímica como presencia o ausencia de una determinada

actividad enzimática, grupo de enzimas o determinada vía metabólica y el crecimiento a una determinada temperatura [13].

### Pruebas de remoción de fenoles en biorreactor en condiciones de laboratorio

Se realizaron cultivos por lote en un biorreactor marca Braun, modelo Bioestat E, de 5 litros de capacidad, para el cual se estandarizaron las condiciones de reacción tales como temperatura, aireación y agitación óptimas para el sistema en estudio. Como medio de cultivo, se utilizó agua del separador Norte de conversión de la Refinería de Amuay. Como inóculo, se empleó: a) una suspensión de cepas seleccionadas en los cultivos de enriquecimiento con muestras de agua de Cardón y Amuay, y b) lodo aeróbico activado obtenido de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas.

Las pruebas se realizaron en dos etapas. En la primera etapa, se estandarizó la preparación del inóculo y la aclimatación de biomasa. En la segunda etapa, se determinó la cinética de desaparición de los fenoles y seguimiento de biomasa. Se tomaron muestras de los cultivos a diferentes tiempos de incubación.

### Estimación de parámetros cinéticos

Se determinó la velocidad específica de crecimiento bacteriano, consumo de fenoles y rendimiento global del proceso, de acuerdo con los modelos de Monod, para expresar el comportamiento cinético del crecimiento celular con un solo sustrato como limitante del proceso [14]. Estos parámetros, se calcularon mediante las siguientes expresiones:

Velocidad específica de crecimiento

El crecimiento celular se expresa proporcional a la cantidad de células presentes en ese instante. La constante “ $\mu$ ” es lo que se denomina velocidad específica de crecimiento. Bajo condiciones exponenciales se describe:

$$dX/dt = \mu X, \quad (1)$$

donde X es la concentración de microorganismos, masa/ unidad de volumen, t, es el tiempo de reacción y  $\mu$  es la velocidad específica de crecimiento. Para el cálculo, los datos se transformaron a escala logarítmica, donde la zona recta corresponde a la fase exponencial y de crecimiento, y la pendiente es la tasa o velocidad específica de crecimiento.

Tiempo de duplicación del rendimiento celular

La velocidad de duplicación “td” se aproxima al tiempo

medio de vida celular, el período promedio para un ciclo celular completo. Para calcular el tiempo de duplicación del cultivo, se utilizó la siguiente expresión:

$$t_d = \ln 2 / \mu \quad (2)$$

Coefficientes de rendimiento

El coeficiente de sustrato en biomasa "Yx/s" se calculó dividiendo la biomasa presente al final del proceso entre el consumo de sustrato:

$$Y_{x/s} = \text{ppm biomasa (SSV)} / \text{ppm fenol} \quad (3)$$

## RESULTADOS

### Caracterización microbiológica y fisicoquímica del agua

El contenido de bacterias en las muestras de agua captadas de los canales del sistema de enfriamiento de la Refinería de Cardón osciló entre  $10^3$  y  $10^5$  bacterias por mililitro (Bact/ml) (Fig.1). En las muestras provenientes de los separadores del sistema de enfriamiento de la Refinería de Amuay, se detectaron diferencias en cuanto al contenido de bacterias, siendo tres órdenes de magnitud menor en el separador de procesos que en el separador de conversión. Acorde con estos resultados, las muestras de agua del separador de proceso presentaron mayor contenido de nitrógeno amoniacal, DQO, carbono orgánico total en comparación con aguas del separador (Tabla 1).

**Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las aguas que fueron utilizadas para el cultivo de bacterias halotolerantes**

PARÁMETROS EVALUADOS	SEPARADOR NORTE DE CONVERSIÓN AMUAY	SEPARADOR DE PROCESOS AMUAY
COT (mg/L)	208,80 ± 20,02	8,46 ± 0,10
Nitrógeno Amoniacal (mg/L)	308	7,2
Fósforo total (mg/L)	< 1	< 1
DQO (mg/L)	1250	300
Fenoles (mg/L)	4,8	0,1

COT= Carbono orgánico total  
DQO= Demanda química de Oxígeno

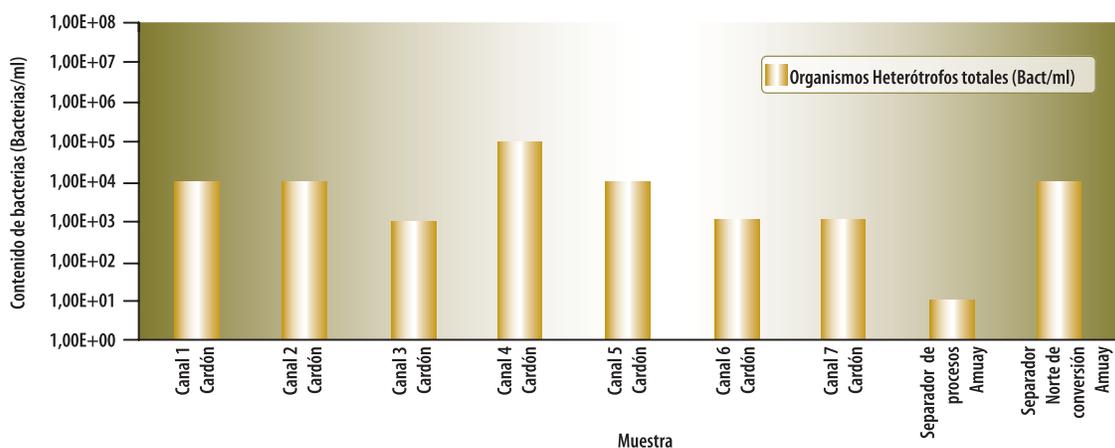


Fig. 1. Contenido de bacterias en las muestras de agua evaluadas

## Cultivos de enriquecimiento

Los cultivos de enriquecimiento con bacterias obtenidas de los separadores del sistema de enfriamiento de la Refinería de Amuay y de los canales de la Refinería de Cardón presentaron capacidad para crecer en agua proveniente del separador de conversión como medio de cultivo, con fenol como única fuente de carbono y energía. En este caso, la población incrementó al orden de hasta  $10^8$ , mientras que para el caso de los cultivos en el agua proveniente del separador de procesos, se mantienen en el orden de magnitud de  $10^4$ , no aumentando el orden de magnitud del título microbiano en las condiciones evaluadas (Figs. 2, 3, 4, 5).

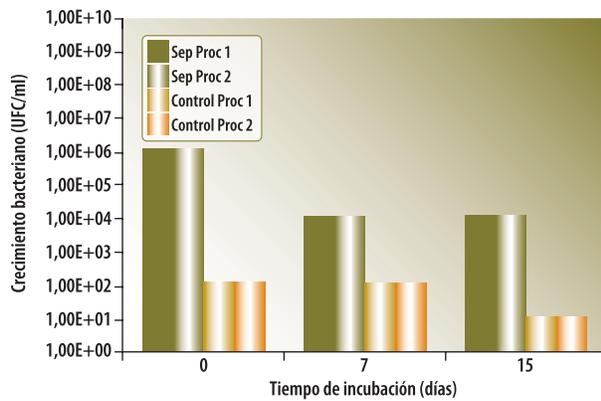


Fig. 2. Crecimiento bacteriano en cultivos con agua proveniente del separador de procesos de la Refinería Amuay con inóculo de cepas aisladas de muestras

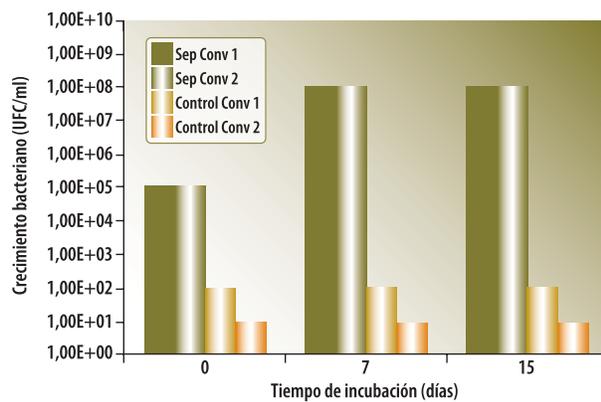


Fig. 3. Crecimiento bacteriano en cultivos con agua proveniente del separador de conversión de la Refinería Amuay con inóculo de cepas aisladas de muestras de agua de la misma procedencia

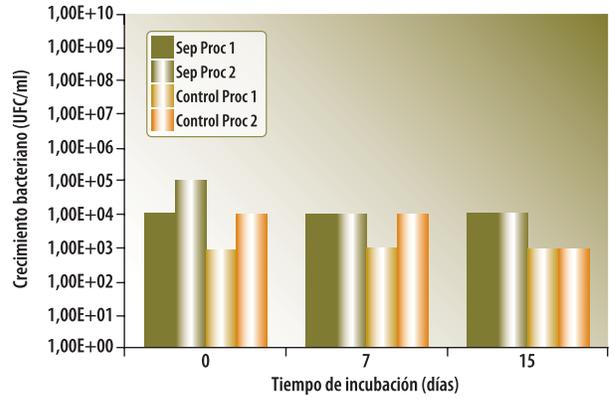


Fig. 4. Crecimiento bacteriano en cultivos con agua proveniente del separador de procesos de la Refinería Amuay con inóculo de cepas aisladas de muestras de agua del sistema de enfriamiento de la Refinería Cardón

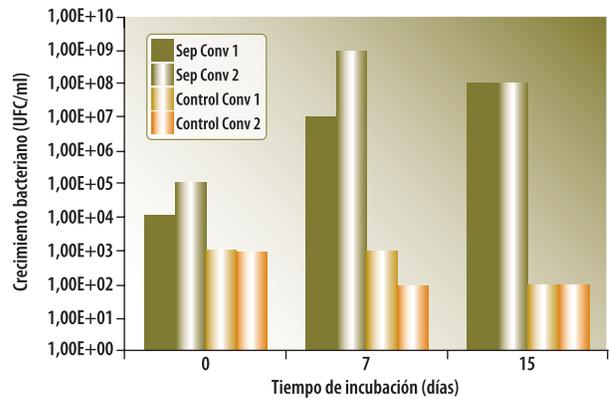


Fig. 5. Crecimiento bacteriano en cultivos con agua proveniente del separador de conversión de la Refinería Amuay con inóculo de cepas aisladas de muestras de agua del sistema de enfriamiento de la Refinería Cardón

## Identificación de las bacterias encontradas en los cultivos

Se realizó la tinción de Gram a cada una de las colonias obtenidas en las muestras de agua, así como en los cultivos de enriquecimiento. Las preparaciones se observaron a través de un microscopio óptico (Tabla 2). Al final de las pruebas, se identificaron las bacterias cultivables, capaces de adaptarse a las condiciones de evaluación. Se identificó una cepa perteneciente al Género *Bacillus* y otras tres del género *Pseudomonas* como especies predominantes (Tabla 3).

Tabla 2. Caracterización celular y tinción Gram

CEPA	PROCEDENCIA	MORFOLOGÍA CELULAR Y TINCIÓN DE GRAM
G1	Canales del sistema de enfriamiento de la Refinería Cardón	Bacilos Gram <sup>-</sup>
G2 (1)	"	Bacilos Gram <sup>-</sup>
G2 (2)	"	Bacilos Gram <sup>-</sup>
G2 (3)	"	Bacilos curvos Gram <sup>-</sup>
G3	"	Bacilos esporulados Gram <sup>-</sup>
G4	"	Bacilos Gram <sup>-</sup>
G5	"	Bacilos Gram <sup>-</sup>
G6	"	Cocobacilos Gram <sup>-</sup>
G7	"	Cocobacilos Gram <sup>-</sup>
SP	Pruebas de remoción de fenoles con agua de separadores de procesos y de conversión, aisladas y preservadas para caracterización e identificación	Bacilos Gram <sup>+</sup>
SC1	"	Bacilos Gram <sup>+</sup>
SC2	"	Bacilos Gram <sup>+</sup> , forman cadenas. No esporulados
IC1	Pruebas con agua de separadores de Amuay más inóculos. Con inóculo cultivo mixto de cepas provenientes de canales de Cardón	Bacilos Gram <sup>+</sup> . Esporulados
IC2	"	Bacilos muy pequeños Gram <sup>-</sup>
IC3	"	Bacilos Gram <sup>-</sup>
IC4	"	Bacilos Gram <sup>-</sup>
IA1	Pruebas con agua de separadores de Amuay más inóculos. Con inóculo (enriquecimiento) de cepas provenientes de separadores	Bacilos muy pequeños Gram <sup>-</sup>

Tabla 3. Identificación de las bacterias obtenidas en los cultivos de enriquecimiento

CEPA	ESPECIES BACTERIANAS
DF1	<i>Bacillus sp</i>
DF2	<i>Pseudomonas putida</i>
DF3	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
DF4	<i>Pseudomonas fluorescens</i>

## Pruebas de remoción de fenoles en biorreactor

El análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por GC/MS muestra el consumo de cadenas alquílicas a las 24 h de cultivo. Una vez consumidas las cadenas alquílicas, se inicia el consumo de fenol, antes de las 48 h de cultivo (Figs. 6, 7, 8, 9).

La biomasa medida directamente por el contenido de bacterias en el biorreactor alcanza un máximo de  $10^{10}$  Bac/ml (Fig. 10).

Se observa un progreso en el crecimiento de la biomasa en relación con el control sin inóculo. El contenido de fenoles disminuye 37% en la corrida control, no obstante, el consumo como sustrato por parte de las bacterias aclimatadas, utilizadas como inóculo, es del 100% (Figs. 11, 12, 13).

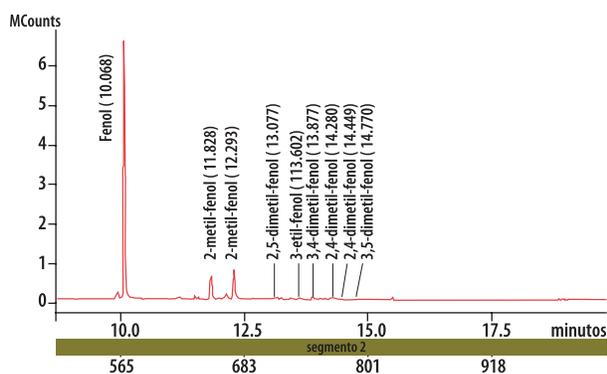


Fig. 6. Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles por GC/MS a tiempo cero

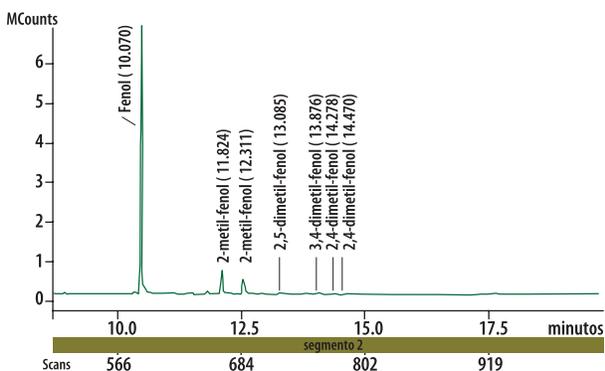


Fig. 7. Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles por GC/MS a 24

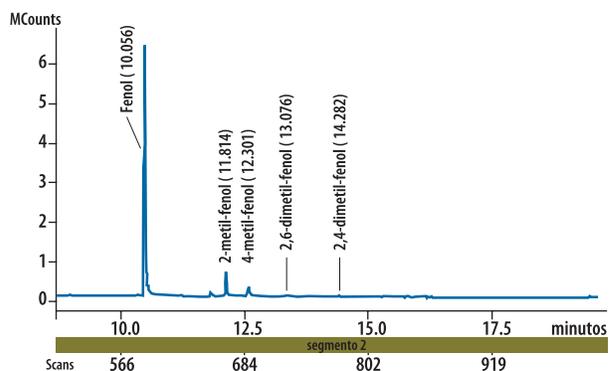


Fig. 8. Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles por GC/MS a 48

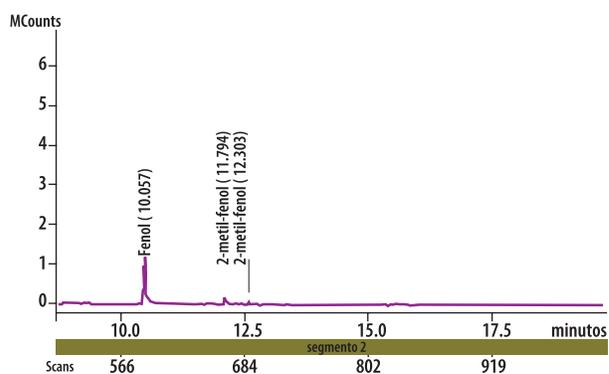


Fig. 9. Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles por GC/MS a 72 h

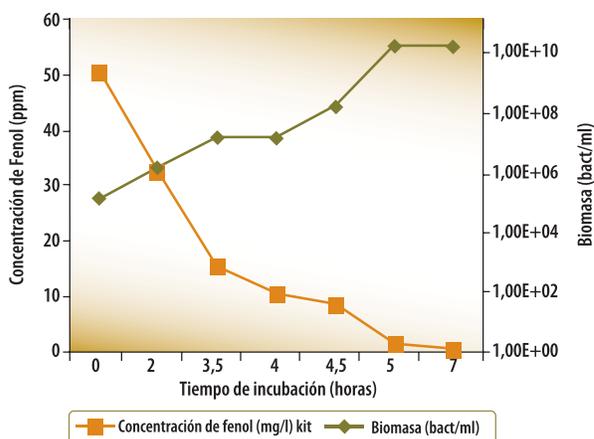


Fig. 10. Crecimiento bacteriano expresado como contenido de bacterias por mililitro, en relación con el consumo de fenol en biorreactor en la experiencia con un inóculo obtenido de una suspensión de las cepas aisladas de muestras de agua de las Refinerías de Cardón y Amuay

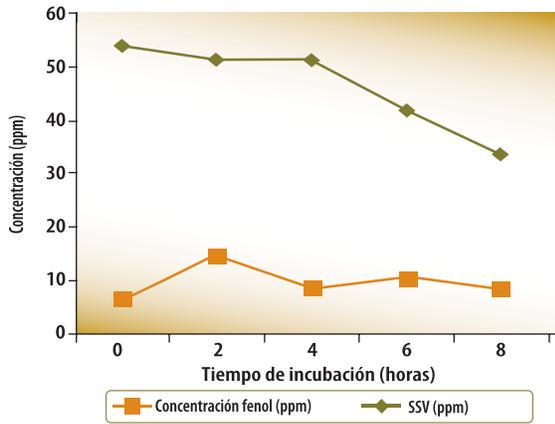


Fig. 11. Crecimiento de la biomasa expresado como sólidos suspendidos volátiles, en relación con el consumo de fenol en la experiencia sin inóculo

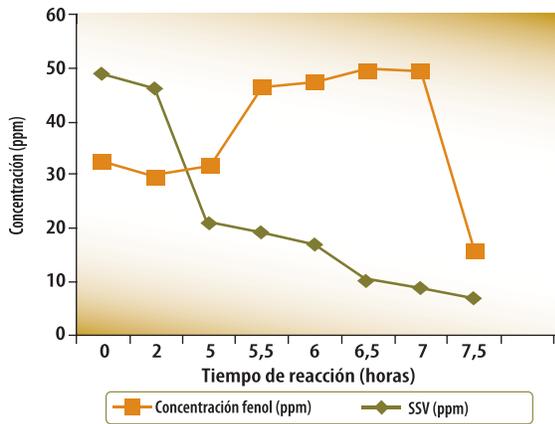


Fig. 12. Crecimiento de la biomasa expresado como sólidos suspendidos volátiles, en relación con el consumo de fenol en la experiencia, con un lodo aeróbico activado

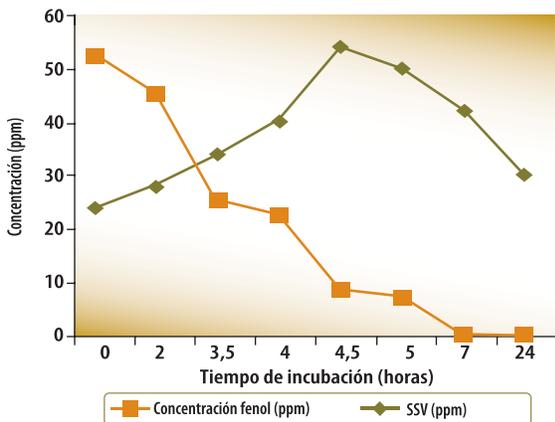


Fig. 13. Crecimiento de la biomasa expresado como sólidos suspendidos volátiles, en relación con el consumo de fenol en la experiencia con un inóculo obtenido de una suspensión de las cepas aisladas de muestras de agua de las Refinerías de Cardón y Amuay

## Estimación de parámetros cinéticos

A partir de los datos obtenidos en las corridas realizadas con un lodo activado de una planta de tratamiento y un cultivo de células aisladas de efluentes de refinerías, se observó que para las dos condiciones de biomasa hubo consumo de fenol. En estas corridas se tomaron datos para determinar algunos parámetros cinéticos.

Para el caso de la corrida con lodo de la planta de tratamiento, se obtuvo una velocidad específica de crecimiento máximo  $\mu_m = 0,11$ , mientras que para el caso de la corrida con las bacterias aisladas de muestras de agua de refinerías, la velocidad específica de crecimiento máximo fue de 0,19. Se observa que la velocidad de crecimiento máximo es mayor para el caso del cultivo bacteriano en comparación al del lodo activado. Esto podría atribuirse a que las cepas bacterianas aisladas de muestras de agua de refinerías están adaptadas a las propiedades fisicoquímicas del agua, mientras que en el lodo activado no toda la población microbiana podría ser capaz de utilizar los compuestos presentes en el agua como sustrato para su crecimiento (Figs. 14 y 15) [15, 16].

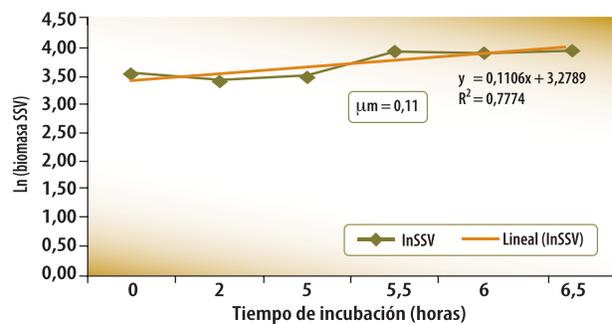


Fig. 14. Curva para determinar la velocidad específica de crecimiento máximo. Corrida en un biorreactor con lodo activado de una planta de tratamiento

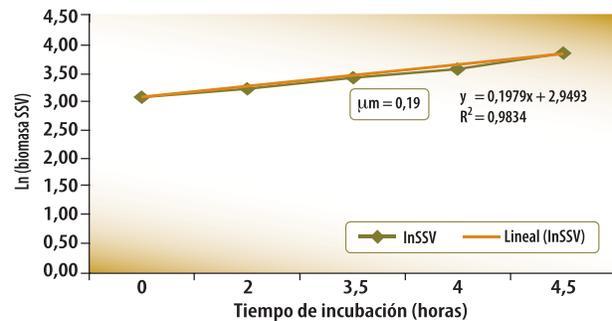


Fig. 15. Curva para determinar la velocidad específica de crecimiento máximo. Corrida en un biorreactor con bacterias aisladas de las Refinerías Amuay y Cardón

El tiempo de duplicación del cultivo "td" permite predecir la concentración probable de células en cualquier momento de la curva y es una característica intrínseca de cada línea celular bajo cada una de las condiciones de crecimiento. Para el caso del cultivo con lodo de la planta de tratamiento el td = 6,30 h, mientras que para el caso del cultivo bacteriano aislado de efluentes de refinerías el td = 3,64 h. Se evidencia un menor tiempo de duplicación celular para el caso del cultivo de bacterias aisladas de efluentes de refinerías. Esta diferencia podría atribuirse a que en el lodo hay presencia de otros compuestos orgánicos disponibles, además de sólidos, lo cual influye en la accesibilidad del fenol para ser utilizado por las bacterias [17, 18].

En cuanto al rendimiento de sustrato en biomasa  $Y_{x/s}$ , se obtuvo para el caso del cultivo con lodo activado, un valor de  $Y_{x/s} = 0,52$ ; mientras que en el caso del cultivo con bacterias aisladas de efluentes de refinerías el  $Y_{x/s}$  fue de 0,57; lo cual evidencia un rendimiento ligeramente mayor en cuanto a producción de biomasa para el caso del cultivo mixto de cepas aisladas de muestras de agua de refinerías.

## CONCLUSIONES

1. Las bacterias evaluadas en estas pruebas son capaces de utilizar fenoles contenidos en agua de mar para su crecimiento.
2. Las poblaciones mayoritarias de las bacterias aclimatadas a los efluentes salinos de refinerías pertenecen a los géneros *Bacillus* y *Pseudomonas*.
3. Se evidenció una primera fase de biotransformación del fenol en la que ocurre el consumo de cadenas alquílicas de uno a dos carbonos en fenoles sustituidos. Una vez agotadas las cadenas alquílicas, se inicia el metabolismo del fenol.
4. El uso de cepas bacterianas aclimatadas podría ser una opción para la remoción de fenoles en aguas salinas de sistemas de enfriamiento.

## REFERENCIAS

- [1] Maroto, M.; Rogel, J. Aplicación de sistemas de Biorremediación de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos. Disponible en: [http://aguas.igme.es/igme/publica/con\\_recu\\_acuiferos/028.pdf](http://aguas.igme.es/igme/publica/con_recu_acuiferos/028.pdf)
- [2] Demergasso, C.; Galleguillos, P.; Escudero, L.; Lam, E. Estudio de la cinética de bioconversión de aguas residuales en la producción de agua potable. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/i-151.pdf>
- [3] Viggiani, A. et al. An Airlift biofilm reactor for the biodegradation of phenol by *Pseudomonas stutzeri* OX1. *Journal of Biotechnology*, 123, 464-477. 2006.
- [4] Goi, A.; Trapido, M.; Tuhkanen, T. A study of toxicity,

biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols. *Advances in Environmental Research*, 8, 303-311. 2004.

- [5] Arutchelvan, V.; Kanakasabai, V.; Nagarajan, S.; Muralikrishnan, V. Isolation and identification of novel high strength phenol degrading bacterial strains from phenol-formaldehyde resin manufacturing industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B 127, 238-243. 2005.
- [6] NACETM0194-2004. 1. Informing the World on Corrosion Control. Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems. NACE International. 2004.
- [7] ASTM D-1252. Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water.
- [8] COVENIN 3051. Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de fósforo.
- [9] COVENIN 3080. Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de nitrógeno amoniacal y orgánico.
- [10] COVENIN 2917. Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de fenol.
- [11] EPA 8270C. Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases/espectrometría de masas GC/MS.
- [12] EPA 3510. Extracción muestras líquidas.
- [13] The API-20E®. Enteric Identification System. BioMeriux®.
- [14] Braha, A. and Hafner, F. 1987. Use of lab batch reactors to model biokinetics. *Wat Res.* 21 (1) 73-81.
- [15] Melo, J. et al. Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation. *Process Biochemistry*, 40, 625-628. 2005.
- [16] Tellez, G.; Nirmalakhandan, N. and Gardes, J. Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations, 29, 1711-1718, 1995.
- [17] Varela, H. Cinética de los procesos que incluyen microorganismos en crecimiento: fermentaciones. Departamento de Bioingeniería. 1-16, 2002.
- [18] González, C.; Fernández, M. Efecto de la concentración inicial de lactosuero sobre la fermentación alcohólica con *Kluyveromyces fragilis*. *Revista de la sociedad venezolana de microbiología*, 26, 35-41, 2006.

## ÍNDICE DE AUTORES VISIÓN TECNOLÓGICA

- Alejandra López Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1999. Doctora en Química Magna cum laude, Universidad Técnica de Berlín, Alemania, 2005. Este mismo año ingresó a Intevep en la pericia de Electroquímica Aplicada donde se desempeñó como investigadora. Posteriormente, ingresó a la Gerencia Técnica de Crudos Pesados. Durante este periodo participó en el desarrollo de catalizadores, síntesis de nanopartículas y caracterización de emulsiones y microemulsiones. Ha trabajado en el área de Planificación Estratégica, en Colgate-Palmolive C.A, así como en el Departamento de Química Orgánica, Laboratorio de Síntesis de Productos Naturales, en la Universidad Central de Venezuela. Actualmente, se desempeña en la Gerencia Técnica de Refinación de Intevep en la pericia de Ingeniería Económica.
- Aniuska Leal Técnico Superior Universitario en Química, Instituto Universitario de Tecnología de Valencia (IUT Valencia), 2001; Especialista en Control y Gestión Ambiental, Instituto Universitario de Tecnología de Valencia (IUT Valencia), 2005. Ingresó a Intevep en 2004, en la Gerencia de Ecología y Ambiente, ha participado en proyectos de investigación y asistencia técnica en el área de tratamiento de efluentes en refinerías y aguas de producción. Actualmente, se desempeña como profesional en formación en la Pericia de Efluentes de la Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional.
- Carmen Rivas Licenciada en Biología, Universidad de los Andes (ULA), 1996. Ingresó a Intevep en 1997, en la Gerencia de Ecología y Ambiente. Participó en proyectos de investigación y desarrollo en remoción biológica de azufre en combustibles y producción de biosurfactantes; asistencia técnica en estudios microbiológicos de muestras ambientales y evaluación de bioestabilidad de productos emulsionados. Actualmente, se desempeña como profesional de investigación y desarrollo en la Pericia de Ecotoxicología y Bioprocesos, Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional y como jefe de proyecto en el desarrollo y aplicación de técnicas moleculares para la producción de metabolitos celulares. Realiza estudios de posgrado en Biología Molecular, LABIOMEX, Universidad de los Andes (ULA).
- Delia Sabrina López Licenciada en Química, Universidad de los Andes (ULA), Mérida, 2001. Magister Scientiarum en Química Analítica, Universidad de los Andes (ULA), Mérida, 2004. Ingresó a Intevep en 2006, en la Gerencia Técnica de Laboratorios Generales. Actualmente, se desempeña como profesional de investigación y desarrollo en la Pericia de Ecotoxicología y Bioprocesos, Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional, en la adecuación y el desarrollo de técnicas analíticas para la detección de contaminantes ambientales.
- Domingo Pernía Ingeniero de Petróleo, Universidad del Zulia, Núcleo Maracaibo, 2006. Realizó su trabajo de grado en Intevep en el año 2006, en la Pericia de Fluidos de Perforación y Rehabilitación, el cual consistió en evaluar el desgaste producido por fluidos densificados con ORIMATITA®. Desde el 2006 hasta el presente, ha trabajado en la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos (Intevep), participando en diversos proyectos tales como; ORIMATITA®, APAMATE® e Investigación Estratégica (IE), enfocados principalmente a la optimización, desarrollo, apalancamiento y masificación de tecnologías propias, para ser empleadas durante la perforación de pozos petroleros. Actualmente, se desempeña como custodio tecnológico del densificante nacional ORIMATITA® y Profesional en Formación, en la Pericia de Fluidos de Perforación y Rehabilitación, perteneciente a la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, Gerencia General de Exploración y Producción.

- Emilys González Licenciada en biología marina, 2001. Ese mismo año ingresó a Intevep en la gerencia de Ecología y Ambiente, en donde realizó bioensayos de toxicidad de fluidos de perforación, rípios y aguas de producción utilizando diferentes bioindicadores acuáticos para ambientes marinos y de agua dulce y terrestre. Actualmente, labora como analista de prevención de riesgos ambientales en exploración y Producción Costa Afuera, realizando seguimiento a las actividades ambientales relacionadas con los proyectos en desarrollo en el área de Costa Afuera.
- Exmirna Castillo Ingeniero Industrial, Universidad José María Vargas (UJMV), 2004. Técnico superior en química industrial, Instituto Universitario de tecnología industrial Rodolfo Loero Arismendi (IUTIRLA), 1990. Ingresó a Intevep en 1995 en la sección de Toxicología y Microbiología en el Departamento de Ecología y Ambiente, ha participado en proyectos de investigación y asistencia técnica en el área de estudios microbiológicos de emulsiones combustibles, productos biológicos y aguas de producción. Actualmente, se desempeña como profesional de investigación y desarrollo en el área de bioprocesos en la Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional y realiza estudios de posgrado en Ingeniería Ambiental en la Universidad Católica Andrés Bello (UCAB).
- Ezequiel Zamora Ledezma Licenciado en Biología, Universidad de Los Andes, Mérida, 2002. Magister Scientiarum en Biología, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 2008. En el año 2004 ingresó a la Pericia de Tratamiento y Disposición de Desechos Sólidos de Intevep (Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos) donde se desempeñó como especialista en procesos de gestión integral de desechos sólidos generados por la industria petrolera. Ha participado en diferentes proyectos de investigación y desarrollo en el área de biorremediación y fitorremediación de suelos contaminados y en la restauración ecológica de morichales impactados. Desde el 2006 hasta la actualidad, forma parte de la Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional, donde se ha desempeñado como custodio principal del producto BIORIZE® y suplente de la tecnología INTEBIOS®.
- Fernando Camacho Licenciado en química, UCV, 1977; magister scientiarum en ingeniería sanitaria, UCV, 1981. Responsable técnico del tratamiento del agua potable, Edo Cojedes, 1977-1978. Integrante del equipo de tratamiento de agua potable de la Dirección Nacional de Funcionamiento del INOS, 1978-1981. Jefe de proyecto Intevep, 1981-1983. Jefe del laboratorio de aguas de Intevep, 1983-1987. Jefe de unidad de tratamiento de aguas de Intevep, 1987-1991. Tutor de pericia de tratamiento y disposición de efluentes a partir de 1997.
- Freddy Quiroga Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, 1974. Ingresó a Intevep en 1980, en la Gerencia de Ingeniería de Petróleo, desempeñándose como Supervisor del Laboratorio de Producción. Posteriormente, fue asignado a la Unidad de Fluidos de Perforación donde desempeñó como Supervisor de Laboratorio, Líder de Actividades de Investigación y Desarrollo (ID) y asistencia técnica (AT), Líder de Proyectos y Líder de la Unidad. A partir de 2003 se desempeñó como tutor de la Pericia de Fluidos de Perforación y Rehabilitación de Pozos y Líder de los Proyectos ORIMATITA® y Costa Afuera perteneciente a la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, Gerencia General de Exploración y Producción. Ha participado, como autor, expositor o miembro de comité técnico, en diversos congresos internacionales de perforación. En octubre 2007 se acogió al sistema de jubilación de la empresa.

- Gabriela Rivas Licenciada en Biología, Universidad de los Andes (ULA), 2002. Ingresó a Intevep en 2006, en la Gerencia Técnica de Laboratorios Generales, ha participado en proyectos de investigación y asistencia técnica en estudios microbiológicos de muestras ambientales, evaluación microbiológica de productos e insumos de la industria petrolera y aguas de producción. Actualmente, se desempeña como profesional en formación en la Pericia de Ecotoxicología y Bioprocesos en la Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional.
- George Quercia Ingeniero de Materiales opción Cerámica, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 1999. Maestría en Ingeniería de Materiales (con honores), Universidad Simón Bolívar, Caracas, 2007. Ingresó a Intevep en el año 2000 como contratado en el Departamento de Construcción y Mantenimiento de Pozos, donde se desempeñó como especialista en desgaste de materiales dentro del proyecto ORIMATITA®, así como en el área de selección de materiales y análisis de fallas en componentes. Ingresó en Intevep como personal a tiempo indeterminado en el año 2003, desempeñándose como profesional en formación en la Gerencia Técnica de Tecnologías de Infraestructura (2003-2004) y Construcción de Pozos (2005-2007). Durante este período participó en el desarrollo y mejora del producto tecnológico ORIMATITA® (custodio tecnológico entre 2006 y 2008), así como, en proyectos de investigación en Mecánica de Perforación, Fluidos de Perforación y Cementación de Pozos. Actualmente, se desempeña como profesional de Investigación y soporte en proyectos de desarrollo (ID) e Investigación estratégica (IE) de la pericia de Cementación de Pozos, pertenece a la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, Gerencia General de Exploración y Producción.
- Gladys Noguera Licenciada en Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 1999. Maestría en Química Inorgánica, Universidad Simón Bolívar, 2005. Ingresó a Intevep en 2005, en la Gerencia Técnica de Refinación al proyecto de Hidrógeno y Nuevos Combustibles. En la actualidad, pertenece a la pericia de catálisis, y participa en la preparación, caracterización y optimización de formulaciones catalíticas.
- Jorge Moncada Licenciado en Química, Universidad de los Andes, Mérida, 2005. Ingresó a Intevep en el año 2008 como investigador en la Gerencia de Refinación e Industrialización, donde trabajó en el área de generación de energía eléctrica a partir de celdas de combustible alimentadas con hidrocarburos, área en la cual realizó su trabajo de Tesis de Maestría. Actualmente, trabaja en procesos de HDM y HDS empleando tecnologías no convencionales.
- José Vicente García Licenciado en Biología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1993. Magister Scientiarum en Ecología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1997; Doctor en Ciencias en Zoología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2005. Trabajó como Auxiliar, Asistente e Investigador Invitado del Instituto de Zoología Tropical, UCV. Profesor Instructor de pregrado en la Escuela de Biología, UCV y del Postgrado en Ecología UCV. Fue Director del Laboratorio Ambiental "Leopold Blumenkranz" del MPPA. En el 2005 ingresó a Intevep en la Gerencia Técnica de Calidad de Productos. Desde el 2006 hasta la actualidad forma parte de la Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional, donde se desempeña como Tutor de la Pericia de Ecotoxicología y Bioprocesos. PPI Nivel I acreditado 2000/2007. Posee un total de 26 presentaciones en Congresos nacionales e internacionales y 25 publicaciones en libros, revistas nacionales e internacionales.

- Luis F. D'Elia Camacho Licenciado en Química, Universidad de los Andes, mención Magna cum laude, Mérida, 1999. Doctor en Electroquímica Fundamental y Aplicada de la misma universidad, 2004. "Visiting researcher", Bargar University, Gales, 2000. Entre los años 2000 y 2001 se desempeñó como investigador contratado, para un proyecto auspiciado por Intevep, en la Universidad de los Andes sobre "Desmetalización electroquímica de metaloporfirinas en crudos pesados" Ingresa a PDVSA Intevep en el año 2001 a la pericia de Electroquímica Aplicada a la Corrosión de la Gerencia de Tecnología de Materiales y en el mismo año es becado para iniciar estudios de doctorado en la Universidad de los Andes, en el tema de la "Electroxidación de tolueno sobre óxidos metálicos y carbón vítreo". Regresa a PDVSA Intevep en el 2004 a la Gerencia de Tecnologías Emergentes, desde entonces ha desempeñando actividades en las áreas de: procesos electroquímicos aplicados, celdas de combustible de óxido sólido, materiales inteligentes, energías alternativas, tecnologías de producción y almacenaje de hidrógeno y síntesis Fischer-Tropsch. Ha sido co autor en varias solicitudes de patentes relacionadas a conceptos electroquímicos emergentes aplicados al negocio petrolero, ha contribuido con artículos científicos en revistas nacionales e internacionales y es árbitro de revistas internacionales. Actualmente, se desempeña como investigador en la Gerencia Técnica de Refinación.
- Luis Torres T.S.U en química aplicada egresado del Instituto Universitario de Tecnología, I.U.T – Cumaná. Se desempeña en Intevep desde al año 1988 en el departamento de Ingeniería General, participó en el primer estudio de generación de vapor a partir de aguas de producción de la Faja Petrolífera del Orinoco. Trabajó en las gerencias de Ecología y Ambiente, Análisis y Evaluación y en el departamento de Materiales en el área de corrosión por ácidos nafténicos participando en el desarrollo de la tecnología FENCORTM. Actualmente, se desempeña en la pericia de Tratabilidad de efluentes en el desarrollo de la tecnología de osmosis inversa para aguas de producción.
- Manuel Mas Núñez Licenciado en Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 1978. Maestría en Bioquímica en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, 1981. Laboró durante ocho años en el IVIC y en 1990 ingresa a Intevep en la Sección de Fertilizantes de la Gerencia de Petroquímica, donde desarrolló el área de investigación de fertilizantes líquidos y fue parte de una patente. En 1995, en la pericia de Polímeros en Solución, Dispersión y Geles, fue parte del equipo que desarrolló, en al área de fluidos de perforación, un fluido base aceite para altas presiones y temperaturas, que terminó en aplicación comercial y patente. Dentro de la Gerencia de Construcción y Mantenimiento de pozos en la pericia de Fluidos de Perforación, Completación y Rehabilitación de Pozos, ha sido participe en el desarrollo de lavadores de revoque y aditivos reductores de abrasión en fluidos base aceite y de patentes en la misma área. Actualmente, es Especialista Avanzado en Investigación y Desarrollo y tutor de pericia de Fluidos de Perforación, Completación y Rehabilitación de Pozos, pertenecientes a la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, Gerencia General de Exploración y Producción.

- Nobel Quiaro Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1994. Ese mismo año ingresó a Dresser Kellog Energy Services, donde se desempeñó como especialista en construcción de pozos de alto riesgo, así como, coordinador de investigación y desarrollo (ID), y Jefe de laboratorios de fluidos de perforación en la filial Baroid (actual Servicios Halliburton de Venezuela) hasta el año 2000. Ese año, fue Jefe de Control Técnico y Gerente de Valores Agregados de la empresa Fibranova, Grupo Terranova; liderando múltiples proyectos de diseño y construcción de plantas de energía, tratamiento de afluentes, procesos discretos y procesos continuos hasta el año 2003. En el período comprendido entre el 2003 y 2006 se desempeñó como asesor de las empresas General Electric Water and Process Technologies (proyectos en el área Oil Field y Primary Metal), Global Drilling Fluids S.A. de CV (Desarrollos Costa Afuera en el golfo de México) y la empresa alemana BASF (Asesor de la división Oil Field). En el 2006 ingresa a Intevep, como investigador de desarrollo y soporte (ID) en la pericia de Fluidos de Perforación y en proyectos de investigación estratégica (IE) pertenecientes a la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, Gerencia General de Exploración y Producción.
- Richard Rengifo Ingeniero de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1992. Maestría en Ingeniería de Perforación, Universidad del Zulia, Maracaibo, 2000. Programa de Fortalecimiento Gerencial (TQM) Investigación y Formación, España, 2007. Entre 1990 y 1992 trabajó en Corpoven, S.A. iniciándose como Asistente de Ingeniero y luego pasó a ser Ingeniero de Métodos de Producción. Fue Instructor a Dedicación Exclusiva en la Escuela de Ingeniería de Petróleo de la Universidad Central de Venezuela, Caracas, desde 1994 hasta 1995. En 1996 ingresa a Intevep donde ha desempeñado distintos roles como profesional de proyectos de Asistencia Técnica (AT). En los años 2005 y 2007 fue galardonado por el Comité de Estímulo y Reconocimiento a la Innovación Tecnológica en Intevep. Actualmente, es Jefe del Proyecto de Asistencia Técnica a la División Oriente en la Gerencia Técnica de Construcción y Mantenimiento de Pozos, Gerencia General de Exploración y Producción.
- Victor Báez Báez Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, 1989. Doctorado en Físicoquímica (área Electroquímica), University of Southampton, Inglaterra, 1994. "Visiting Associate", University of Pennsylvania, EE.UU., 2001. Ingresó a Intevep en 1989 en el Departamento de Petroquímica. En el 2000 y 2002 recibió de PDVSA reconocimiento a la transferencia de mejoras operacionales (Programa Mejor) y en el 2005 recibió de Intevep reconocimiento a la creatividad e innovación. Ha sido líder de proyectos de investigación, desarrollo y asistencia técnica en la valorización química del gas natural vía electroquímica, energías alternativas, específicamente, en el desarrollo de celdas de combustible, en el área de electroquímica aplicada a la corrosión y en la aplicación de la electroquímica para el mejoramiento de hidrocarburos y combustibles. Ha sido miembro del Comité Científico del Congreso Internacional de Hidrógeno, de la Comisión Agenda Petróleo y Comisión Técnica de Ingeniería del FONACIT y del Directorio del Parque Tecnológico de Sartenejas, jurado del Premio Nacional de Ciencia y Tecnología, arbitro de revistas científicas nacionales e internacionales y Colaborador Visitante del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Autor de varias patentes de invención, informes técnicos de Intevep y artículos nacionales e internacionales. Además, se ha desempeñado en Intevep como presidente del Comité Editorial, tutor de la pericia Electroquímica Aplicada, gerente técnico, gerente funcional, gerente general y, actualmente, se desempeña como gerente funcional de planificación estratégica.

- Víctor Londoño Técnico Superior en Química, Instituto Universitario de tecnología Región Capital Federico Rivero Palacios (IUT-RC), 1995; Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela (UCV), 2000. Ingresó a Intevep en 2005, en la Gerencia de Ecología y Ambiente, ha participado en proyectos de investigación y asistencia técnica en el área tratamiento de efluentes en refinerías y aguas de producción. Actualmente, se desempeña como profesional en formación en la Pericia de Efluentes de la Gerencia Funcional de Ambiente e Higiene Ocupacional.
- Yolimar Gandica Ingeniera Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2004. Ingresó a Intevep el mismo año en la Gerencia de Tecnologías Emergentes donde se desempeñó como profesional en formación en Electroquímica Aplicada y Energías Alternas. En el año 2005, participó en un proyecto de Residuos Sólidos Urbanos y para el año 2006 fue responsable del proyecto relacionado a la factibilidad técnico-económica de la producción de Biodiesel en Venezuela. En el año 2007, se desempeñó como Jefa de proyecto en Hidrógeno Nuevos Combustibles y Sistemas de Generación de Energías en la Gerencia Técnica de Refinación. Actualmente, se encuentra asignada realizando estudios de postgrado en el Instituto Frances del Petróleo en Refinación, Ingeniería y Gas.



Publicación de PDVSA Intevep  
Centro de Investigación y Apoyo Tecnológico  
Filial de Petróleos de Venezuela S.A.