



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
División Académica de Ciencias Biológicas



**“ESTABILIZACIÓN DE RECORTE DE PERFORACIÓN MEDIANTE LA
COMBINACIÓN DE DOS AGENTES AGLOMERANTES”**

Trabajo recepcional, en la modalidad de:

Tesis

Para obtener el título en:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Ing. Alexis Emmanuel Marín Hernández

Directores:

Dr. Randy Howard Adams Schroeder
Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN**

NOVIEMBRE 17 DE 2021

**C. ALEXIS EMMANUEL MARÍN HERNÁNDEZ
PAS. DE LA LIC. EN ING. AMBIENTAL
P R E S E N T E**

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis denominado: **"ESTABILIZACIÓN DE RECORTE DE PERFORACIÓN MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DOS AGENTES AGLOMERANTES"**, asesorado por el Dr. Randy Howard Adams Schroeder y Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez sobre el cual sustentará su Examen Profesional, cuyo jurado está integrado por M. en C. Luz Obdulia Sánchez Ruiz, M.I.P.A. Mayra Cecilia Villagómez de los Santos, Dr. Randy Howard Adams Schroeder, Dr. Gabriel Núñez Nogueira y M. en C. Liliana Ríos Rodas.

**A T E N T A M E N T E
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE**


**DR. ARTURO GARRIDO MORA
DIRECTOR**

**U.J.A.T.
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS**



DIRECCIÓN

C.c.p.- Expediente del Alumno.
Archivo.

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de Licenciatura denominado: **“ESTABILIZACIÓN DE RECORTE DE PERFORACIÓN MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DOS AGENTES AGLOMERANTES”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco el Día 17 de Noviembre de Dos Mil Veintiuno.

AUTORIZO



ALEXIS EMMANUEL MARÍN HERNÁNDEZ

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mis agradecimientos a los directores de esta tesis de ingeniería, Dr. Randy y la Dr. Verónica por el apoyo y paciencia que han brindado a este trabajo, por el desarrollo y orientación de mis conocimientos e ideas y el rigor que ha facilitado a las mismas. Gracias por la confianza ofrecida desde antes de llegar al laboratorio. Así mismo, a la maestra Liliana Hernández por dirigirme directamente durante los análisis de este trabajo, por su paciencia y conocimientos compartidos. Así mismo, a mis sinodales que se han tomado el tiempo de ayudarme a corregir mi tesis y me han apoyado con sus conocimientos.

A mis amigos del laboratorio con los que compartí gratos momentos que hicieron amena la elaboración de esta tesis.

Agradecer a mis familiares que me apoyaron en mi deseo de realizar este trabajo que sin ellos no hubiese podido lograrlo.

Imagínese un jardín con cien clases de árboles, con mil variedades de flores, con cien especies de frutas y otros tantos de hierbas. Pues bien: si el jardinero de este jardín no conoce otra diferenciación botánica que lo "comestible" y la "mala" hierba, entonces no sabrá qué hacer con nueve décimas partes de su jardín (...)

El lobo estepario de Hermann Hesse

Contenido

1. Introducción.....	7
2. Justificación.....	8
3. Antecedentes.....	8
4. Marco teórico.....	10
4.1 Recorte de perforación.....	10
4.2 Estabilización química.....	11
4.3 Reacción puzolánico.....	11
4.4 Macroencapsulación.....	13
4.5 Microencapsulación.....	13
4.6 Adsorción.....	13
4.7 Precipitación.....	14
5. Objetivo general.....	14
5.1 Objetivos específicos.....	14
6. Método.....	14
6.1 Procesamiento de la muestra y caracterización del material.....	14
6.2 Determinación de grados API por extrapolación.....	16
6.3 Extracción de lixiviados.....	16
6.4 Extracción de hidrocarburos en lixiviados.....	16
6.5 Determinación de pH.....	17
6.6 Determinación de conductividad eléctrica.....	17
6.7 Determinación de toxicidad.....	17
6.8 Estabilización.....	18
7. Resultados y discusión.....	19
7.1 Caracterización del material.....	19
7.2 Caracterización de tratamientos.....	22
7.3 Determinación de toxicidad.....	23
8. Consideraciones generales.....	25
9. Conclusión.....	29
10. Recomendaciones.....	29
11. Referencias.....	30

Índice de tablas

TABLA 1. Parámetros realizados en la muestra.....	15
TABLA 2. Características del petróleo recuperado de la muestra.....	20
TABLA 3. Características del recorte de perforación.....	21
TABLA 4. Porcentajes de pérdida de peso de lombrices en lixiviados.....	23
TABLA 5. Porcentajes de pérdida de peso de lombrices en mezclas por contacto directo.....	24
TABLA 6. Concentración estimada de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) en lixiviado del material tratado.....	27
TABLA 7. Resumen de datos de estabilización de recortes e interpretación.....	28

Índice de figuras

FIGURA 1. Micrografía: reacción de hidratación.....	12
FIGURA 2. Pasos seguidos para realizar el análisis de toxicidad con lombrices: d) con papel filtro y e) por contacto directo.....	18
FIGURA 3. Adición y homogenización de cal y cemento Portland.....	19
FIGURA 4. Las dosificaciones de cada tratamiento fueron en base peso/peso con 5 repeticiones para las muestras contaminadas con 70,795.5 mg/kg de aceite y 4 repeticiones para muestras contaminadas con 120000 de htp.....	19
FIGURA 5. Petróleo recuperado del recorte de perforación.....	20
FIGURA 6. Curva de calibración para obtención de HTP.....	21
FIGURA 7. Contenido de HTP en los tratamientos cal/cemento portland en la muestra con 70,000 ppm.....	22
FIGURA 8. Contenido de htp en los tratamientos cal/cemento en la muestra con 120,000ppm.....	23
FIGURA 9. Comparación del efecto tóxico presentado en los organismos (a) de muestras con 120,000 mg/kg y un organismo sin efectos tóxicos visibles (b).....	24
FIGURA 10. Comparación del efecto tóxico por contacto directo presentado en los organismos de prueba: (a) testigo intemperado, (b) testigo mezcla reciente y c) tratamiento.....	25

1. Introducción

La demanda del petróleo en el mundo se ha mantenido como una constante desde hace más de 60 años y esto es debido a que su uso es amplio (transporte, iluminación, combustible, subproductos, lubricantes, entre otros). Para satisfacer esta demanda se han construido instalaciones de producción y exploración petrolera con características específicas y regulaciones para cada país. Ha sido considerable su aporte en la economía ya que en algunos países como la República del Congo, Irak, Kuwait y Libia sobrepasa más del 40% del PIB (Grupo Banco Mundial, 2020). Sin embargo, trae consigo severas repercusiones como reducción de áreas naturales protegidas, derrames, incendios y guerras por petróleo.

Esta actividad por sí misma representa un impacto en el ambiente, debido, entre otras cosas, a que produce residuos como agua congénita, lodos de perforación, recortes de perforación y emisión de gases. En el 2011 Petróleos Mexicanos generó un total de 88,400 toneladas de residuos peligrosos, de los cuales PEMEX Exploración y Producción generó 13,171 toneladas equivalente al 13.2% de residuos líquidos (lodos de perforación) y sólidos (recortes de perforación) denominados residuos peligrosos. Esto debido a que los recortes que se extraen del pozo se desechan. Si bien el daño provocado al medio ambiente en el lugar del pozo es relativamente pequeño y se limita a los alrededores de la operación de perforación, el impacto ambiental en las zonas próximas a la plataforma puede ser muy grande. La afectación que puede causarse al medio ambiente al no implementar planes de manejo adecuados puede ser considerable. Los daños ambientales en la mayoría de los casos, se deben principalmente a la falta de conocimiento e investigación por parte de las entidades involucradas (Espíritu, 2014). Como toda problemática, abre paso a oportunidades en el desarrollo y optimización de tecnologías de remediación aplicables como desorción térmica, biorremediación o estabilización. En cuanto a costo-beneficio las personas encargadas de llevar a cabo estas medidas usualmente eligen la estabilización. Esta presenta muchas ventajas respecto a otras tecnologías como la disponibilidad de reactivo, no requiere instalaciones especializadas y permite usar reactivos de desecho como cenizas de hornos industriales. Aunque los reactivos más convencionales que se encuentran en la literatura son la cal y el cemento Portland. Este último es el aglutinante más utilizado a nivel mundial porque posee la capacidad de estabilizar una amplia variedad de suelos, aunque es mucho más efectivo en suelos arenosos (Pandey & Rabbani, 2017). La cal por sí misma puede reaccionar con suelos que contienen tan poca arcilla como 7% e Índices de Plasticidad tan bajos como 10. Las mezclas adecuadas de cal y puzolanas pueden estabilizar casi cualquier suelo, pero se usan comúnmente en suelos de baja a mediana plasticidad. Sin embargo, la combinación con otros aglomerantes como cemento, cenizas, tierra de diatomeas o silicato de sodio puede asegurar una estabilización efectiva (National Lime Association, 2006). Como ejemplo de esto, es la tesis realizada por Montejo (2020) el cual usó diferentes dosis de cal para estabilizar un recorte de perforación con más del 50% de contenido de arena, obteniendo resultados regulares y resaltando la importancia de una fuente rica en sílice y alúmina para la formación de silicatos de calcio hidratado y aluminatos de calcio hidratado que reaccionen con el Ca(OH)_2 -arcillas para formar matrices cristalinas que generen un mayor secuestro de hidrocarburos.

Es por ello, que en el presente trabajo se buscó mejorar la combinación con cal añadiéndole cemento Portland para mejorar las características del recorte de perforación en cuanto a valores de toxicidad y disminución de hidrocarburos en lixiviados. Las dosificaciones

cal/cemento añadidas al recorte de perforación se basaron en antecedentes, así como en la búsqueda de una mejor estabilización y retención de hidrocarburos en la matriz puzolánica. La concentración de hidrocarburos totales del petróleo en el recorte de perforación fue de 70,7795.5 mg/kg. Aunado a esta concentración, se contaminó una muestra de éste recorte hasta los 120,000 mg/kg con un aceite recuperado del mismo. Esto para observar el comportamiento de los lixiviados al añadir las dosificaciones usando una muestra de menor concentración y una de mayor concentración de contaminante. Las adiciones de estos aglomerantes se hicieron en porcentaje peso/peso usando 300 (70,7795.5 ppm) y 150 g (120,000 ppm) de muestra de recorte de perforación de una instalación industrial en Villahermosa, Tabasco. Las dosificaciones aplicadas a ambas concentraciones fueron las siguientes: 9.8/1, 9.8/2, 9.8/3 y 8.5/0, 8.5/1, 8.5/2, 8.5/3 (porcentajes de cal y cemento, respectivamente) con 28 días de fraguado.

2. Justificación

En el Estado de Tabasco, desde hace décadas, se han realizado actividades petroleras como exploración, perforación, producción, transporte y distribución de petróleo y sus derivados en distintos municipios. Para ello se ha hecho uso de fluidos de perforación que permiten lubricar las barrenas evitando su deterioro excesivo (Pérez Muñoz et al. 2019).

La extracción de petróleo está compuesta por diferentes operaciones, las cuales generan un gran volumen de residuos, siendo los recortes de perforación los de mayor abundancia, capaces de generar grandes impactos ambientales si no se manejan adecuadamente, dependiendo del tipo de actividad que se desarrolle. Estos residuos están contaminados, por lo tanto, su adecuado tratamiento y disposición debe ser óptima y adecuada para disminuir la probabilidad de ocurrencia de un desastre ambiental (Martínez, 2019). Existen algunas técnicas para tratar los recortes siendo la más destacada la estabilización, frecuentemente acompañada con solidificación, dependiendo del uso final del recorte. La aceptación de ésta es debido a que los costos de tratamiento son menores que otras tecnologías, no requieren instalaciones especializadas y los reactivos (cal, cemento, cenizas, etc.) son accesibles e incluso se pueden utilizar residuos de hornos industriales o desechos de construcción. También se ha demostrado que esta tecnología de remediación es factible a gran escala (Adams et al. 2011) teniendo como resultados recortes de perforación capaces de soportar crecimiento y desarrollo de vegetación.

3. Antecedentes

Basuki & Aydogmus (2005) estudiaron el beneficio que se obtiene cuando se trata el suelo arcilloso de Chemnitz, Alemania con una cantidad de cemento menor a la requerida para suelo-cemento y cal para suelo-cal. A partir de pruebas en suelos con clasificación AASHTO A-7-6, se determinó que el suelo que se trató con cemento, su resistencia fue generalmente mayor que la resistencia del suelo tratado con cal. El suelo arcilloso se considera reactivo a la cal, en 6% de cal o 6% de cemento por peso del suelo, siendo el contenido máximo de cal/cemento que se puede utilizar para mejorar la resistencia de los suelos bajo investigación.

Oliva (2010) comparó en dosificaciones y mezclas el cemento Portland y el sistema ROCAMIX (es un sistema de estabilización y de impermeabilización) líquido para estabilizar un suelo fino (arcillas de alta compresibilidad y alto cambio de volumen). Obtuvo que la cohesión del suelo estabilizado con sistema ROCAMIX líquido con 6% de cemento disminuyó 1.4 veces, respecto a la cohesión que presenta el suelo natural, siendo muy similar a lo que ocurre en el suelo estabilizado con cemento Portland. La fricción del suelo estabilizado con sistema ROCAMIX líquido con 6% de cemento, aumentó 1,3 veces respecto a la fricción que presenta el suelo natural.

Leonard & Stegemann (2010) investigaron el comportamiento de lixiviación de metales, cloruros e hidrocarburos contaminantes presentes en un corte de perforación de petróleo real tratado con cemento Portland y cenizas volantes con alto contenido de carbono, y determinaron que la adición de cenizas fue el factor más eficaz en la reducción de la lixiviación de hidrocarburos, como lo demostraron los coeficientes de lixiviación más de 10 veces superiores a los determinados para los otros productos de Estabilización/Solidificación.

Adams et al. (2011) realizó estabilización químico-biológica a escala industrial para remediar un suelo contaminado con hidrocarburos. El proceso consistió en agregar 4% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seguido de la aplicación de 4% de acondicionador orgánico, al final del tratamiento se sembró pasto de la especie *Brachiaria humidicola*. Los resultados indicaron que la tecnología es factible económicamente tanto como ambientalmente.

Mohebbi et al. (2013) estudiaron muestras de suelo contaminado con creosoles de la refinería de petróleo de Teherán en el distrito de Ray, Irán. El proceso de tratamiento se realizó utilizando cemento Portland como aglutinante y bentonita modificada como estabilizador. La eficiencia de la técnica se evaluó mediante la prueba de resistencia a la compresión no confinada (UCS) y la prueba del procedimiento de lixiviación de características de toxicidad (TCLP). Los resultados de las pruebas mostraron que la adición de cemento Portland al 20% y 30% en combinación con bentonita modificada al 15% y 30% a muestras contaminadas aumentó la resistencia a la compresión y la eficiencia general en términos de lixiviación fue de aproximadamente 70%, la cual se obtuvo agregando 20% de cemento y 30% de arcilla modificada.

Soroush et al. (2017) utilizaron un suelo arcilloso modificado (montmorillonita con polaridad baja a moderada) como aditivo al cemento por su alta capacidad de adsorción. Se prepararon y probaron mezclas que contenían diferentes proporciones de cemento, residuos y arcilla modificada, para comprobar sus características mecánicas y químicas. Obteniendo resultados debajo de la normativa regulatoria permisible con muestras de 30% de cemento y 10% de arcilla con la mayor disminución (93,86%) en la concentración de Pb lixiviado.

Amador Salomão et al. (2019) estudiaron la estabilidad química, añadiendo cemento y cal, en un suelo de textura media (25% de arcilla) a fin de mejorarlo mecánicamente para favorecer su aplicación en ladrillos ecológicos. Al final de los experimentos se pudo ver que la variación 3% de cal para el 7% de cemento sobre masa de suelo, mostró resultados satisfactorios para la fabricación del ladrillo suelo-cal-cemento por haber presentado resistencia superior a la mínima normatizada y por ser más viable económicamente.

Kujlu et al. (2020) trataron siete suelos contaminados a gran escala mediante diferentes métodos de Estabilización/Solidificación. Se utilizaron tres combinaciones diferentes de aglutinantes para la estabilización/solidificación: silicato de sodio, tierra de diatomeas y

cemento Portland. La mayor lixiviación de hidrocarburos del petróleo correspondió a Estabilización/Solidificación utilizando tierra de diatomeas y la menor fue usando la combinación de cemento Portland-silicato de sodio-tierra de diatomeas.

Montejo (2020) mostró los hallazgos encontrados sobre la dosificación de agentes aglomerantes en el tratamiento de estabilización química de recortes de perforación base aceite. Realizó 3 iteraciones con diferentes porcentajes (10, 12, 14, 16 y 18) de aceite en muestras de 150g de recorte de perforación. Obteniendo los mejores resultados en relación HTP lixiviados-dosis de hidróxido de calcio en la primera iteración (8.5, 9.8, 11, 12.5 y 14% de cal hidratada). Sin embargo, este autor propone una cuarta iteración con muestras de recorte al 12% de aceite y dosificaciones de cal y cemento debido a que es necesario añadir cierta proporción de puzolanas, dado que el material en su textura contiene más del 50% de arena, como las formadas en el cemento Portland para lograr una mejor estabilización química.

En el presente trabajo se retomó las recomendaciones de Montejo (2020) para lograr una estabilización química eficaz.

4. Marco teórico

4.1 Recorte de perforación

La NOM-115-SEMARNAT-2003 lo define para pozos petroleros terrestres como fragmentos de roca que se obtienen en el proceso de perforación; constituidos por minerales de las formaciones perforadas, entre otros, arcillas, cuarzo, feldspatos, carbonatos y otros compuestos calcáreos y de sílice que están impregnados con fluidos de perforación.

Los residuos de actividades industriales, como la petrolera, cuentan con una normativa asociada ya sea para establecer límites máximos permisibles, manejo y disposición final, caracterización y muestreo entre otras. En México los recortes de perforación se clasifican dentro de la categoría de residuos de manejo especial y a nivel federal tienen como base legal la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos que da una distribución de competencias de este tipo de residuos a nivel Federal, Estatal y Municipal. Tabasco cuenta con la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado De Tabasco (2019). La producción de recortes de perforación se relaciona en la etapa de perforación donde se generan grandes cantidades de residuos sólidos (recortes de perforación). Por ejemplo, si se tiene un pozo de 16,000 pies (aproximadamente 5 kilómetros) de profundidad pueden ser generados 4000 barriles de recortes de perforación, constituyéndose principalmente de arenas, arcillas, minerales y aditivos. El problema en este ejemplo no es el volumen producido sino las características tóxicas presentes de dicho volumen, ya que tuvieron contacto con el fluido de perforación, por esta razón es muy común tener recortes impregnados con aceites u otros contaminantes (Méndez Villegas et al. 2013).

La cantidad de recortes obtenidos varía en función del diámetro y profundidad de la perforación. En las etapas iniciales es cuando mayor volumen se genera debido a que el diámetro del agujero es mayor, la descarga puede ser continua e intermitente ocurriendo por periodos de menos de 1 y hasta 24 horas por día, dependiendo del tipo de operación y características del pozo. En el año 2008, 334 mil toneladas de recortes de perforación

derivados de las actividades de exploración y producción y lo generado en el Activo Integral Samaria-Luna, en el periodo enero-diciembre 2011, fue de 25,729.39 toneladas (Méndes Villegas et al. 2013).

4.2 Estabilización química

Patel (2019) la define como la alteración de las propiedades del suelo al cambiar su composición química con diferentes aditivos como cal, cemento, cenizas volantes, etc., o mediante la adición de químicos, resinas y enzimas. Sin embargo, es una definición inconclusa para este tema de remediación. La U.S. Environmental Protection Agency (1999), la define en términos de contaminantes como técnicas que reducen químicamente el potencial de peligro de un desecho al convertir los contaminantes en formas menos solubles, móviles o tóxicas. La naturaleza física y las características de manipulación de los desechos no se modifican necesariamente con la estabilización.

Este tipo de estabilización incluye la utilización de una amplia gama de materiales, entre los cuales el cemento y la cal han sido los más convencionales; sin embargo, otros productos como sales (cloruro de sodio, cloruro de calcio) y residuos o subproductos industriales (escoria de alto horno, cenizas volantes) también han sido considerados en la estabilización de suelos para construcción de carreteras (Sharifah Zaliha et al. 2013). Adicionalmente, la combinación de varias materias primas adecuadamente seleccionadas puede permitir la sinergia de sus propiedades brindando un mejor comportamiento frente a la estabilización de un suelo. Cabe anotar, que la selección del tipo y porcentaje de estabilizante es función primordial del tipo de suelo o clasificación y por supuesto, en segunda instancia, de la expectativa de mejoramiento requerida para el caso particular. Otros factores importantes son el costo y las condiciones medioambientales. Así, cuando solamente se pretende modificar algunas de sus propiedades, tales como la plasticidad o distribución de partícula, es posible que se requieran proporciones bajas del aditivo; sin embargo, cuando se desea interactuar con propiedades tales como la resistencia y la durabilidad para incrementar la vida útil en servicio, la cantidad del aditivo puede ser superior (Rivera et al. 2020).

4.3 Reacción puzolánico

La denominada reacción puzolánico es principalmente la que se da entre el óxido de silicio o sílice (SiO_2), la cal o hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y el agua, para producir silicatos de calcio hidratados (en adelante SCH). Es una reacción equivalente a la que se da en el cemento Portland y se obtiene un producto muy similar. Además de esta reacción se producen otras secundarias, como la que da como resultado el aluminato de calcio. La reacción de hidratación del cemento Portland puede simplificarse de la siguiente manera:



En esta ecuación $\text{SiO}_2 \text{ 2CaO}$ y $\text{SiO}_2 \text{ 3CaO}$ (silicatos bicálcico y tricálcico) son los componentes principales del cemento portland, y SCH (silicato de calcio hidratado) son los productos de la reacción. Mientras que el SCH podría definirse como el “pegamento” del cemento, y principal responsable de su resistencia e impermeabilidad. La principal aportación de este compuesto es la de mantener un ambiente alcalino (pH alto) que ayuda a proteger de la corrosión las armaduras en el cemento. La capacidad cementante de estos compuestos es debida, entre otras cosas, a su estructura atómica. El SCH posee una estructura altamente amorfa, con gran

cantidad de ramificaciones que al entrecruzarse unas con otras forman un conjunto sólido que suponen puntos de ruptura del entramado amorfo, creando puntos débiles en la estructura global (González, 2009).



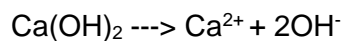
Figura 1. González, A.G. (2009). Reacción de hidratación. [Figura]. Recupera de <http://www.upv.es/upl/U0566483.pdf>

Los granos de cemento, al contacto con el agua comienzan a desarrollar unos filamentos (Fig. 1) a su alrededor que en su conjunto forman el denominado “gel”. Los filamentos de cada grano se van entrelazando con los pertenecientes a los granos vecinos y así se forma la estructura ramificada de la figura. Como hemos visto se ve salpicada por partículas de CH (hidróxido de calcio), pero además existen espacios libres donde esta red no puede llegar debido al relativo gran tamaño de las partículas, dejando una serie de huecos que contienen moléculas de agua. Debido a la diferencia de densidad esta agua tiende a salir hacia la superficie, formando en su camino los denominados poros capilares, que terminan debilitando la estructura global, al igual que las partículas de CH (González, 2009).

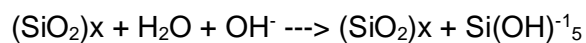
La reacción de hidratación del cemento es un proceso altamente exotérmico, con una gran cantidad de calor liberado en muy poco tiempo, y por tanto muy inestable. La presencia de puzolanas ralentiza este proceso, alargando el tiempo de fraguado y haciendo la reacción mucho más estable, y en consecuencia menos vulnerable a los ataques (González, 2009).

La forma detallada de la reacción puzolánico para silicatos es la siguiente (Valenzuela et al. 2009):

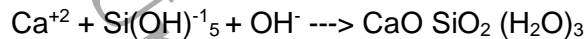
Disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Disolución del SiO_2



Reacción puzolánico para formar silicatos de calcio hidratados



Estas reacciones de estabilización dan origen a los siguientes mecanismos de inmovilización del contaminante:

- Macroencapsulación
- Microencapsulación
- Adsorción
- Precipitación

4.4 Macroencapsulación

Es el mecanismo por el cual los componentes de los residuos peligrosos son atrapados físicamente en una matriz estructural más grande, es decir, son retenidos en poros discontinuos dentro de materiales estabilizantes. Según la degradación física (descomposición) del material estabilizado, aún de los tamaños de las partículas relativamente grandes, los materiales atrapados son libres para migrar. De este modo, los contaminantes estabilizados por sólo macroencapsulación pueden encontrar su lugar en el medio ambiente si se mantiene la integridad de la masa.

Según la degradación física (descomposición) del material estabilizado, aún de los tamaños de las partículas relativamente grandes, los materiales atrapados son libres para migrar. La masa estabilizada puede descomponerse con el transcurso del tiempo (según las mediciones sobre la escala de tiempo geológico) debido a las opresiones ambientales impuestas (Lagrega et al. 1996).

4.5 Microencapsulación

La microencapsulación se define como un proceso de encerrar o encapsular partículas de sólidos de tamaño micrométrico o pequeñas gotas de líquidos o gases en una cáscara inerte, que a su vez las protege y las aísla del ambiente externo (Ghosh, 2006).

Es una tecnología desarrollada para encerrar sólidos, líquidos y gases en pequeñas cápsulas selladas que los aíslan y protegen de factores ambientales adversos, como la humedad, la luz, el oxígeno y la interacción con otras sustancias. Estas microcápsulas podrían liberar gradualmente su contenido en condiciones específicas a velocidades controladas. Estos paquetes son esféricos con un tamaño micrométrico (Da Silva Bastos et al. 2006).

4.6 Adsorción

La adsorción puede ser de dos tipos dependiendo del tipo de atracción entre las moléculas del adsorbente y las del adsorbato: adsorción química o quimisorción y adsorción física. La temperatura, la concentración de la especie y la naturaleza química del sólido influyen considerablemente en el proceso (García, 2019).

El material acumulado en la interfase es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente. Si la adsorción ocurre, resulta en la formación de una fase molecular estable en la superficie del adsorbente, esta puede ser descrita como un complejo superficial. La mayoría de sólidos, incluyendo a los microorganismos, poseen grupos funcionales como tioles (-SH), hidroxilos (-OH), carboxilos (-COOH) en sus superficies (Romera et al. 2008).

4.7 Precipitación

Cuando se adiciona cal a un suelo cohesivo, los iones de calcio reemplazan los iones de sodio de la fracción de arcilla hasta que el suelo se satura con calcio y el pH se incrementa a un valor en exceso de 12 (altamente alcalino). La solubilidad de la sílice y alúmina en el suelo se incrementa dramáticamente cuando el pH es mayor a 12 y su reacción con la cal puede seguir, lo que produce compuestos cementantes de silicatos de calcio y aluminatos; estos compuestos cementantes forman un esqueleto que unen a las partículas de suelo. La ganancia de resistencia asociada con la formación de silicatos de calcio y aluminatos ocurre lentamente (Ethiopian Roads Authority, 2002).

5. Objetivo general

Evaluar el uso de cemento y cal a diferentes dosis para disminuir las características contaminantes del recorte de perforación petrolera en el Estado de Tabasco.

5.1 Objetivos específicos

-Medir los efectos de la aplicación de diferentes dosis de cal/cemento en recortes de perforación para encapsular contaminantes, mediante análisis de hidrocarburos totales del petróleo, grados API, conductividad eléctrica, toxicidad, pH e hidrocarburos en lixiviados.

-Evaluar la eficacia de la remediación con base en pruebas de toxicidad e hidrocarburos en lixiviados en los diferentes tratamientos.

6. Método

La muestra de recorte de perforación forma parte del banco de muestras del laboratorio de remediación de la DACBIOL y proviene de una instalación industrial de tratamiento de recortes de perforación que se encuentra en el Estado de Tabasco, en el municipio del Centro.

6.1 Procesamiento de la muestra y caracterización del material

Se adicionó cal y cemento Portland con las diferentes dosificaciones como se muestra en la Figura 4. Los parámetros que se analizaron fueron grados API del petróleo en el recorte de perforación, concentraciones de hidrocarburos totales del petróleo en lixiviados, pH, conductividad eléctrica y bioensayos de toxicidad, en el tratamiento más efectivo, usando

lombrices rojas californianas como organismos de prueba. En la muestra con 70,795.5ppm de aceite se usó 5 repeticiones y en la de 120,000ppm 4 repeticiones.

Tabla 1.

Parámetros realizados en la muestra

Parámetro	Justificación	Método	Equipo
°API	La magnitud de alteración dependerá entre otras cosas de la composición del hidrocarburo	Morales-Bautista et al., 2013	Termohidrómetro
HTP en extracto PECT	Obtener la magnitud de la movilidad de los posibles lixiviados en el sitio contaminado	NOM-053-SEMARNAT-1993	TOG/TPH Analyzer-Infracal
pH	Controla reacciones químicas y biológicas de la muestra	NOM-021-SEMARNAT-2000	Medidor multiparamétrico HI98195-Hanna
CE	Puede presentarse contaminación del suelo en la extracción de hidrocarburos aumentando la presencia de cationes.	NOM-021-SEMARNAT-2000	Medidor multiparamétrico HI98195-Hanna
Toxicidad aguda	Dimensionar el impacto de las mezclas complejas de compuestos como el petróleo sobre los organismos del suelo.	Contacto con papel filtro OECD, 1984	Balanza analítica BJ 2200C-Precisa

6.2 Determinación de grados API por extrapolación

Los grados API son una medida estandarizada de la densidad del petróleo que depende de la temperatura y gravedad específica del material. Para determinar esto, se usó el método ASTM D 287-92. Se utilizó un solvente económico y fácilmente disponible (diesel + aceite lubricante automotriz) en un procedimiento basado en el método de hidrómetro convencional, más técnicas de dilución-extrapolación (Morales-Bautista et al. 2013). Se utilizó una mezcla con diésel y aceite monogrado con una proporción 1:1. Se registró el peso de la mezcla y el agitador magnético dentro de un vaso de precipitado de 1L. Posteriormente se agitó en una parrilla, se calentó para diluir la muestra, se vertió la mezcla en una probeta y se midió los grados API y la temperatura. Esta medición se repitió 3 veces.

Se transfirió la mezcla al vaso de precipitado y se registró el peso. Después se taró el peso y se añadió 1g de hidrocarburo de la muestra y se agitó hasta que quedó una mezcla homogénea. De nuevo se vertió la mezcla en una probeta y se midió los grados API y la temperatura. De igual manera esta medición se hizo 3 veces. Este procedimiento se repitió hasta obtener 5 mediciones y más del 2% de hidrocarburo en la mezcla.

Para realizar los cálculos se hicieron regresiones lineales utilizando los datos de grados API y porcentaje. Mediante ellas se obtuvieron coeficientes de correlación y regresión lineal para extrapolarlas al 100% del petróleo crudo para calcular la gravedad API del petróleo sin diluir.

6.3 Extracción de lixiviados

Los lixiviados en los residuos contaminados representan un efecto potencial de dispersión de contaminantes provocando la movilidad de éstos en diferentes matrices (suelo-agua-aire). Este parámetro se determinó siguiendo la NOM-053-SEMARNAT-1993 que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Se pesó 10g de muestra en un matraz Erlenmeyer con sus respectivas réplicas. Así mismo, se preparó una solución de NaOH a 1N. Para el extracto PECT se añadió 5.7ml de ácido acético glacial en 500 ml de agua desionizada y se vertió dentro de un matraz aforado junto con 64.3ml de la solución de NaOH. Este extracto se encontraba dentro del rango de pH de 4.93 ± 0.05 .

Se adicionó 200ml de este extracto en cada uno de los matraces Erlenmeyer con muestra de recorte de perforación y se dejó agitando durante 30 min en el multiagitador a 180 rpm, transcurrido el tiempo se retira y se regula el pH hasta alcanzar el rango anterior (4.93 ± 0.05). Luego se volvió a colocar en el multiagitador durante 18 ± 2 horas a 80 rpm. Posteriormente, se filtró con papel filtro de Whatman de N° 42 y se vertió en frascos limpios.

6.4 Extracción de hidrocarburos en lixiviados

Los hidrocarburos del petróleo en suelo presentan un potencial de afectación dependiendo del volumen, concentración y características. Pueden provocar compactación, aumento en la temperatura, toxicidad y repelencia al agua. El conocimiento de la concentración es de suma importancia debido a que existen los límites máximos permisibles en la NOM-138-

SEMARNAT-2012 que nos ayudan a mantener dentro de la Ley este parámetro. Para extraer los hidrocarburos de la muestra y analizarlos se utilizará el método 418.1 de EPA (1978).

Se utilizaron los extractos obtenidos anteriormente vertiendo en un embudo de separación 100 ml y 35 ml de solvente tetracloroetileno. Se agitó manualmente durante 5 min formando dos fases. Se filtró y se recuperó el solvente en un plato de porcelana. Se repitió este procedimiento con la misma muestra (100ml) 3 veces, pero con dosificaciones del solvente de 35, 35 y 30ml. Se esperó a que el solvente se evaporara (24h aproximadamente) y al remanente que quedó en el plato de porcelana se le añadió 10 ml de solvente diclorometano. Antes de leer las muestras de absorbancia se encendió el infrarrojo 30 min antes. Se calibra el equipo con solvente limpio a cero. Después se procedió a leer las muestras 5 veces.

Se calculó el resultado tomando como referencia una curva de calibración realizada con un tipo de hidrocarburo parecido al de la muestra para tener un resultado más preciso.

6.5 Determinación de pH

El valor de pH de una muestra nos da una idea de las reacciones químicas presentes y la disponibilidad de iones, contaminantes u otros productos de importancia. Los valores del pH dependerán de las características de la muestra su composición y estructura. Se utilizó la NOM-021-RECNAT-2000 con el método AS-02 para medir pH del suelo en agua. Se pesó 10g de muestra con sus respectivas repeticiones en matraces Erlenmeyer añadiéndoles 50ml de agua desionizada. Se colocaron en el multiagitador durante una hora. Posteriormente, se filtraron con papel filtro de Whatman de N° 42 en envases de vidrio. Se tomó lectura del pH con el multiparámetro.

6.6 Determinación de conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la idoneidad de un material para conducir una corriente eléctrica y en el agua dependerá de la cantidad de iones presentes o partículas que mejoren la conductividad. Para efecto de nuestro estudio se utilizará la NOM-021-RECNAT-2000 método AS-18 para valorizar la conductividad eléctrica en la muestra. Se pesó 10g de muestra con sus repeticiones en matraces Erlenmeyer añadiéndoles 50ml de agua desionizada. Se colocaron en el multiagitador durante una hora. Posteriormente, se filtraron con papel filtro de Whatman de N° 42 en envases de vidrio. Se tomó lectura de la conductividad eléctrica con el multiparámetro.

6.7 Determinación de toxicidad

La toxicidad se analizó en muestras de lixiviados con papel filtro y en mezclas de recorte de perforación por contacto directo (Fig.2). Usando como referencia la directriz de la OCDE 207 (OECD, 1984) para pruebas de productos químicos "Lombrices de tierra, pruebas de toxicidad aguda". Se utilizaron lombrices de tierra *Eisenia foetida* con pesos de 300 a 600mg para realizar estos análisis. En las muestras de los lixiviados se utilizó papel filtro de medidas estándares dentro de frascos de vidrio. Antes de utilizar las lombrices se prepararon por 3 horas para que defecaran. Se pesaron las lombrices y se acomodaron en los frascos con papel

filtro. Después se añadieron 1.5ml de lixiviado y en el testigo 1.5ml de agua desionizada con sus 10 repeticiones cada uno. Los frascos se etiquetaron y se taparon. Se guardaron en un lugar con temperatura controlada y después de 24h se monitorearon parámetros como humedad, movimiento, estímulo y color. A las 48 h se observaron los mismos parámetros y se pesaron las lombrices.

Para el análisis de toxicidad por contacto directo se siguió el mismo procedimiento, pero en éste no se utilizó papel filtro. Se colocó 10 g de muestra cernida dentro de los frascos de vidrio con una lombriz y 10 repeticiones por cada muestra. Los testigos fueron una muestra intemperizada de cemento y una mezcla reciente de cal, cemento y arena.

Los valores de los bioensayos fueron evaluados en porcentajes de pérdida de peso y mortandad de individuos al finalizar el análisis. La importancia de estos individuos es fundamental para analizar la ecotoxicidad de la muestra ya que esta es parte del suelo y sus usos finales se relacionan con éste.

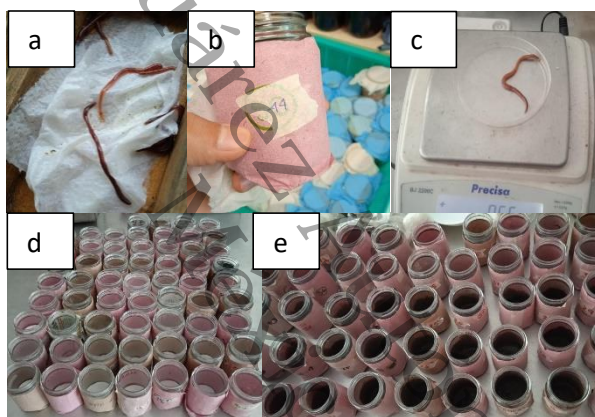


Figura 2. Pasos seguidos para realizar el análisis de toxicidad con lombrices: a) colocar lombrices para defecar, b) etiquetado de frascos, c) pesado de lombrices después de defecar, d) análisis con papel filtro y e) por contacto directo.

6.8 Estabilización

La estabilización se llevó a cabo con diferentes dosificaciones cal/cemento con base en el peso/peso con muestras de 300 g con 70,795.5 mg/kg de aceite y cinco réplicas. Para las muestras contaminadas con 120,000 de aceite se usaron 150 g con las mismas dosificaciones cal/cemento y 4 réplicas. Después de las dosificaciones se mezcló homogéneamente añadiendo agua para humedecer (Fig. 3) y se dejó reposar durante 28 días para que se llevara a cabo el fraguado. La figura 4 muestra cómo se distribuyeron las dosis para cada tratamiento.



Figura 3. Adición y homogenización de cal y cemento Portland.

Estabilización de recorte de perforación									
Tratamientos									
				%Cal	%Cemento				
70,795.5 mg/kg	Repeticiones	T1	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T2	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T3	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T4	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T5	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
120,000 mg/kg	Repeticiones	T1	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T2	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T3	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3
		T4	9.8/1	9.8/2	9.8/3	8.5/0	8.5/1	8.5/2	8.5/3

Figura 4. Las dosificaciones de cada tratamiento fueron con base en peso/peso con 5 repeticiones para las muestras contaminadas con 70,795.5 mg/kg y 4 repeticiones para muestras contaminadas con 120,000 mg/kg.

7. Resultados y discusión

7.1 Caracterización del material

Los datos obtenidos de los análisis realizados a las muestras se indican en las siguientes tablas:

Tabla 1.

Característica del petróleo recuperado de la muestra.

Parámetro	Valor	Método	Clasificación
°API	22.4	(Morales-Bautista et al., 2013)	Mediano

El valor de los hidrocarburos en la muestra fue de 22.4 °API clasificado como fracción mediana cuyas moléculas contienen entre diez y veintiocho átomos de carbono. Esta característica puede ser debida a la composición del fluido de perforación base aceite, en el cual se emplea diésel, aceite mineral y sintético por consiguiente una composición mayor de hidrocarburos de fracción mediana.



Figura 5. Petróleo recuperado del recorte de perforación.

A pesar de que el valor de °API del crudo nos indica que es de tipo mediano está al límite de la fracción pesada. A simple vista es muy viscoso y espeso como se muestra en la figura anterior.

Tabla 2.

Características del recorte de perforación.

Parámetro	Valor	Método	Clasificación
HTP	70,795.5 mg/kg	NOM-053-SEMARNAT-1993	Excede el LMP de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012
HTP en extracto PECT	13.50 mg/L	NOM-053-SEMARNAT-1993	No contaminado
pH	8.9	NOM-021-SEMARNAT-2000	Fuertemente alcalino
CE	5.79 dS/m	NOM-021-SEMARNAT-2000	Salino

Como se indicó en las características del recorte de perforación, una de ellas fue su alto contenido de pH y conductividad, quizás por la adición que se hace de NaOH en los fluidos de perforación para minimizar la solubilidad de contaminantes de calcio y magnesio. Además de activar y solubilizar productos comunes tales como los lignosulfonatos en lodos de perforación.

Cabe mencionar que la técnica de estabilización química por sí misma conllevó a un aumento de pH debido a los agentes aglomerantes utilizados (cal y cemento). Esto, para iniciar la reacción puzolánica y encapsular a los hidrocarburos.

Para llevar a cabo la obtención de los valores de concentración de HTP fue necesario realizar una curva de calibración con una muestra de petróleo conocida que tuviera °API lo más cercano a los del recorte. Se utilizaron concentraciones mínimas detectables por el equipo 50 ppm hasta 200 ppm. Graficando concentración/absorbancia vs concentración, obtuvimos un coeficiente de 0.9744 mostrando una correlación muy buena entre los datos.

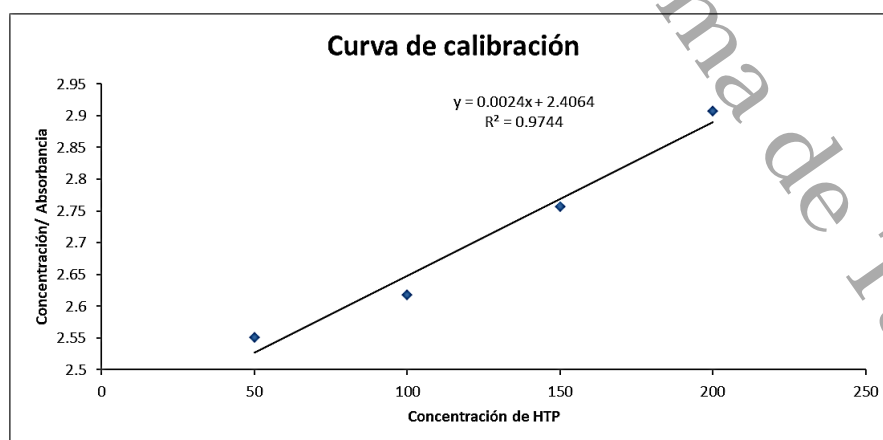


Figura 6. Curva de calibración para obtención de HTP.

El valor de los hidrocarburos totales del petróleo fue de 70,795.5 mg/kg rebasando el límite máximo permisible para un suelo de uso industrial. La muestra es un recorte de perforación,

pero es válido usar los límites máximos permisibles de las normas que se adecúen. En este caso la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.

7.2 Caracterización de tratamientos

En los lixiviados de la muestra de recorte de perforación sin adicionar ningún aglomerante rebasó ligeramente los 13 mg/L. De acuerdo a la NOM-143-SEMARNAT-2003, el límite máximo permisible de hidrocarburos para la descarga de agua congénita en cuerpos receptores de agua dulce es de 15 mg/L, los cuales no se rebasaron.

Las dosificaciones aplicadas a ambas muestras (7,795.5 y 120,000 mg/kg) de recorte fueron: 9.8/1, 9.8/2, 9.8/3 y 8.5/0, 8.5/1, 8.5/2, 8.5/3. En la primera dosificación se observó que la adición de cal a 9.8% no representó un efecto en la disminución de HTP en lixiviados incluso añadiéndole porcentajes de cemento Portland como fuente de silicio. De igual manera, la adición de cal a 8.5% sin cemento apenas obtuvo una disminución del 9.07%. En cambio, las dosificaciones de 8.5/1, 8.5/2, 8.5/3 en p/p cal/cemento alcanzaron los mejores resultados (Figura 4 y 6). Resaltando la dosificación 8.5/1 con un porcentaje de reducción de HTP en lixiviados de 31.77% siendo la combinación más efectiva en ambas muestras. Porcentaje similar usado en la estabilización de Álvarez-Coronel et al. (2020) pero con diferente fuente de silicio obteniendo de igual modo buenos resultados.

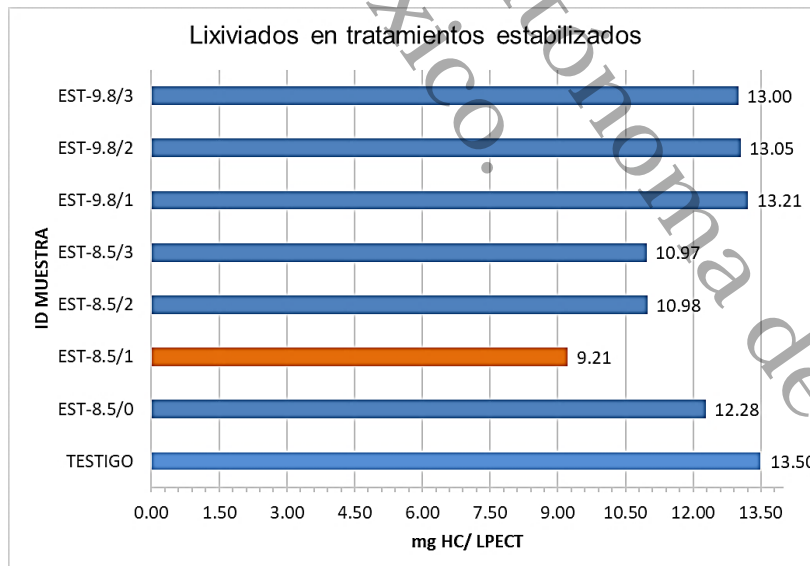


Figura 7. Contenido de HTP en los tratamientos cal/cemento Portland en la muestra con 70,795.5 ppm.

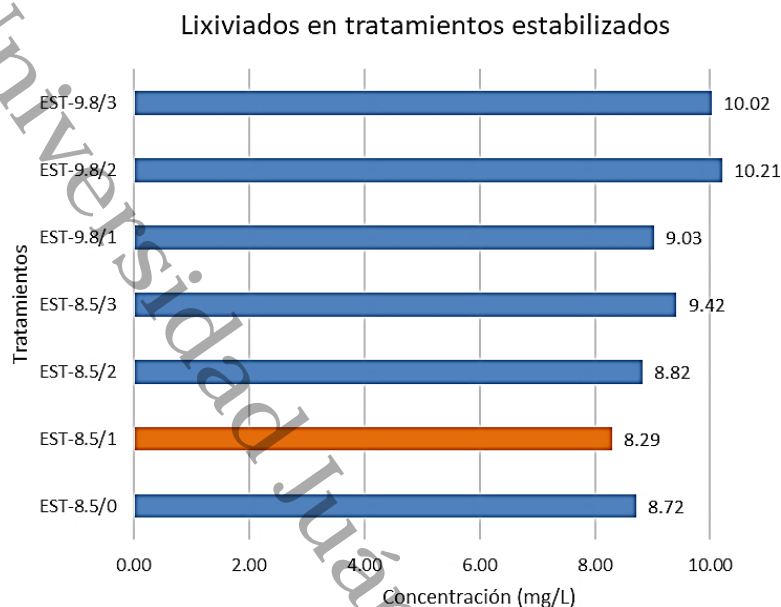


Figura 8. Contenido de HTP en los tratamientos cal/cemento en la muestra con 120,000 ppm.

7.3 Determinación de toxicidad

Tabla 3.

Porcentajes de pérdida de peso de lombrices en lixiviados.

120,000 mg/kg		
ID	%Pérdida de peso	%Mortalidad
Blanco	15.55	0
Recorte	21.64	2
Tratamiento	22.61	2
70,795.5 mg/kg		
ID	%Pérdida de peso	%Mortalidad
Blanco	19.17	0
Recorte	29.40	0
Tratamiento	18.30	0

Se observa que los lixiviados de las muestras con 120,000 mg/kg presentaron efectos tóxicos. Sin embargo, la mortalidad apenas fue del 2% (Fig. 7) y en la muestra de recorte sin tratar tuvo un menor porcentaje de pérdida de peso. Resultados similares fueron reportados por

Montejo (2020) sus mezclas sin tratamiento no presentaron toxicidad aguda para los organismos de prueba. En cambio, en sus pruebas de 10, 14 y 18% de hidrocarburos hubo una sobrevivencia del 96.67%.

Por otra parte, los organismos expuestos a lixiviados de las muestras con 70,795.5 mg/kg tuvieron una menor pérdida de peso y el tratamiento presentó menor pérdida de peso que los testigos.

Los testigos no presentaron efectos tóxicos durante el análisis por lo que validan los datos obtenidos en las muestras.



Figura 9. Comparación del efecto tóxico presentado en los organismos (a) de muestras con 120,000 mg/kg y un organismo sin efectos tóxicos visibles (b) en lixiviados.

Tabla 4.

Porcentajes de pérdida de peso de lombrices en mezclas por contacto directo

120,000 mg/kg		
ID	%Pérdida de peso	%Mortalidad
Testigo intemperizado	0.00	0
Testigo mezcla reciente	*****	100
Tratamiento	*****	100
70795.5 mg/kg		
ID	%Pérdida de peso	%Mortalidad
Testigo intemperizado	9.20	0
Testigo mezcla reciente	*****	100
Tratamiento	*****	100

En el testigo intemperizado de la concentración más alta no se presentó mortalidad y las lombrices no disminuyeron su peso. Sin embargo, en las muestras con 70,795.5 mg/kg en promedio los organismos perdieron 9.20% de su peso. En las unidades experimentales de ambas muestras del testigo mezcla reciente se presentó una mortalidad del 100%. Lo mismo ocurrió con los tratamientos presentando una mortalidad del 100%. En un trabajo similar con un suelo contaminado con hidrocarburos de fracción mediana tratado por oxidación química obtuvieron los mismos resultados en sus bioensayos por contacto directo (Domínguez et al. 2020).

Los efectos observados (Figura 10) fueron fragmentación, expulsión de líquido celómico y cambio de color. Todas murieron en 24 horas después de iniciado en análisis. Esto es debido a que testigo mezcla reciente y tratamiento tienen proporciones de cal y cemento que aumentan el pH a niveles alcalinos siendo mortales para los organismos de prueba. Este es un factor importante ya que los valores óptimos para estos organismos se encuentran entre 6.8 y 7.2 (Somarriba, 2004).

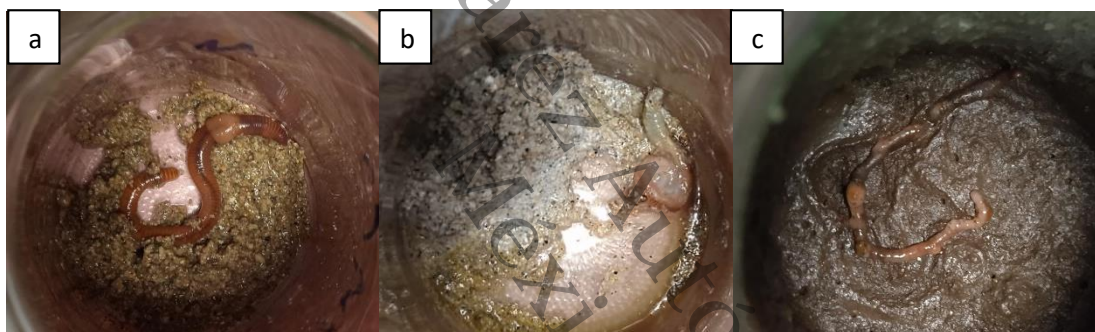


Figura 10. Comparación del efecto tóxico por contacto directo presentado en los organismos de prueba: (a) testigo intemperizado, (b) testigo mezcla reciente y c) tratamiento.

8. Consideraciones generales

El bioensayo de toxicidad aguda por contacto con el suelo tiene los beneficios de poder determinar la toxicidad del suelo directamente en un ensayo rápido (Domínguez et al. 2020). Como hemos visto, los resultados dependerán del tipo de muestra que se requiere analizar y el método del análisis, ya sea por papel filtro (lixiviado) o por contacto directo (muestra triturada). En los bioensayos de toxicidad de los lixiviados del recorte de perforación (70,795.5 ppm) no hubo mortalidad en organismos y el tratamiento logró disminuir los efectos tóxicos no letales hasta niveles del blanco. Es decir, el tratamiento tuvo menor pérdida de peso que el blanco y los lixiviados del recorte de perforación. En los lixiviados de la muestra con 120,000 ppm el recorte y el tratamiento mostraron efectos tóxicos indeterminados (organismos muertos < 10%). Puede deberse que el tratamiento de estabilización a concentraciones alrededor de 120,000 ppm no haya sido tan efectivo como en 70,795.5 ppm.

Por otro lado, en el bioensayo de toxicidad aguda por contacto directo todos los organismos de prueba presentaron efectos tóxicos letales. Puede deberse a las características de los agentes aglomerantes (pH<12) o las propiedades del recorte de perforación (contenido de hidrocarburos y pH<8). La pérdida de peso de las lombrices testigo en todas las pruebas pudo deberse a la manipulación de estas o al cambio de un ambiente orgánico con disponibilidad de comida tal y como se menciona en Domínguez et al. (2020).

La estabilización del recorte de perforación debe asegurar que los hidrocarburos queden atrapados dentro de matrices cementantes formadas por cal y cemento. Disminuyendo las concentraciones de hidrocarburos en lixiviados para evitar dispersar la contaminación del suelo y el manto freático. Por esto, es importante conocer cuál es la concentración de hidrocarburos que puede lixiviar el recorte tratado usando normas de referencia (NOM-138-SEMARNAT-2012), debido a que no existe normatividad de hidrocarburos en recortes de perforación. Para saber esto, fue desarrollada la siguiente ecuación aprobada por la autoridad ambiental (Álvarez-Coronel et al. 2020 y DGGIMAR, 2010):

$$C_{BS-LEACH} = C_{TCLP} \times C_{PP} \times \left(\frac{\rho_{RS}}{\rho_{BS}} \right) \times \left(\frac{D_{RS}}{D_{BS}} \right)$$

donde $C_{BS-LEACH}$ es la concentración en el suelo base subyacente al material estabilizado (en mg HTP / kg de suelo base seco)

C_{TCLP} es la concentración en el equivalente de TCLP lixiviado en mg HTP / L de extracto

C_{PP} es el coeficiente correspondiente a la proporción de extracto ácido / suelo en la prueba de extracción de TCLP (aprox. 20: 1)

ρ_{RS} es la densidad de suelo remediado en g / cm³ (peso seco);

ρ_{BS} es la densidad de suelo base subyacente suelo remediado en g / cm³ (peso seco)

D_{BS} es la profundidad de suelo base subyacente suelo remediado en g / cm³ (peso seco);

D_{RS} es la profundidad del suelo remediado en cm.

Asumiendo una densidad del suelo base de 1.6 g/cm³ y del recorte tratado de 2 g/cm³ con una altura de relleno (recorte tratado) 2 m y una profundidad del suelo base (subyacente al relleno) de 10 cm, los hidrocarburos en lixiviados del recorte tratado bajo estas características serían:

Tabla 6.

Concentración estimada de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) en lixiviado del material tratado

Muestra (mg/kg)	HTP en lixiviado del recorte tratado (mg/L)	Concentración en el suelo base subyacente al material estabilizado en los primeros 10 cm (mg/kg)
120,000	8.29	4, 145
70,795.5	9.21	4, 605

De acuerdo con estos valores se consideraría efectivo este tratamiento puesto que no supera el límite máximo permisible de la normatividad de referencia $\leq 5,000$ mg de hidrocarburo fracción mediana/kg de suelo de uso de suelo industrial y comercial (SEMARNAT, 2013).

Considerando que el tratamiento fue efectivo para reducir la concentración de lixiviados hasta un nivel considerado por parte de la SEMARNAT como aceptable, y que la mortalidad de lombrices expuestas a lixiviados fue indeterminado o nulo, el empleo de esta técnica de estabilización es adecuada para rellenos en áreas con uso industrial o comercial. Sin embargo, para ciertos suelos muy arenosos (con las texturas de arena, arena migajón y migajón arenoso), no sería recomendable. Esto es porque aún a los Límites Máximos Permisibles en suelos (NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012), es posible que haya más lixiviación al nivel freático (desde el suelo arenoso en sí), contaminando el manto freático hasta un nivel no aceptable para los aspectos de consumo humano (aprox. 1 mg/L).

Con respecto a la aplicación de esta tecnología para producir un recorte tratado que podría ser usado para relleno en áreas con uso de suelo en donde se contempla contacto directo entre seres vivos y el suelo (como ganadero, agrícola, forestal, conservación, recreación, deportivo o residencial), no se tiene certidumbre todavía. Los tratamientos no lograron reducir la toxicidad por contacto directo. En comparación con el testigo de mezcla reciente, se ve probable que la toxicidad en el material tratado es debido a la alta alcalinidad del mismo. Sin embargo, con los datos colectados hasta la fecha no se puede eliminar la posibilidad de que la toxicidad provenía de algún residuo de los fluidos de perforación presente en el recorte antes del tratamiento (como hidrocarburos o algún aditivo). Por esta razón, por lo menos hasta que se tenga más datos al respecto, no es recomendable utilizar el recorte tratado para relleno en áreas con estos tipos de usos de suelo (como ganadero, agrícola, forestal, conservación, recreación, deportivo o residencial) sólo para uso industrial o comercial.

Tabla 7.

Resumen de datos de estabilización de recortes e interpretación

Tratamiento	lixiviados			Contacto directo		Observaciones
	mortandad	% pérdida de peso	HTP en extracto o PECT	mortandad	% pérdida de peso	
Recorte 120,000 mg/Kg HTP	2% (indeterminado)	21.64% (ligero)	8.29 mg/L	100%	NA	Toxicidad en lixiviados es ligero en recorte y recorte tratado, mortandad es a un nivel bajo (indeterminable). La concentración de HTP en lixiviados es aceptable para relleno en áreas con uso industrial/ comercial.
Recorte tratado, (120,000 mg/Kg HTP inicial)	0% (no tóxico)	22.61% (ligero)	9.21 mg/L	100%	NA	
Blanco de lixiviación ^a	0 (no tóxico)	15.55% (umbral)	NA	NA	NA	Toxicidad por contacto directo es 100% mortal, pero es probable que es debido a alcalinidad (posiblemente se elimina por intemperización). Igualmente, es posible que parte de la toxicidad es debido a hidrocarburos o aditivos (de los fluidos de perforación) que aún no se han logrado estabilizar adecuadamente. Se requiere más investigación. Hasta tener más datos, no se recomienda para relleno en áreas con uso diferentes a industrial/comercial.
Testigo intemperizado ^b	NA	NA	NA	0%	9.20%	
Testigo mezcla reciente ^c	NA	NA	NA	100%	NA	

^a Se usó agua destilada como blanco para las pruebas de lixiviación.

^b Se usó cemento de construcción intemperizado y triturado como testigo para contacto directo.

^c Se usó cemento recién elaborado con arena como testigo para contacto directo.

9. Conclusión

Las combinaciones de aglomerantes en el recorte de perforación petrolera tuvieron diferentes comportamientos. El uso de cal y cemento portland en porcentajes p/p de 8.5 y 1 respectivamente lograron disminuir la concentración de hidrocarburos totales del petróleo en lixiviados y la dispersión de los mismos en las dos muestras con distintas concentraciones.

La aplicación de estos reactivos resulta excelente debido a su accesibilidad en el mercado y al costo comparado con otros agentes aglomerantes. Sin embargo, las características de las muestras al añadirle cal y cemento aumentan drásticamente el valor de pH y conductividad eléctrica debido a la naturaleza de la reacción. Provocando que al realizar análisis de toxicidad por contacto directo los organismos de prueba mueran. Es por eso que no se sabe con certidumbre si la toxicidad por contacto directo de las muestras tratadas con los aglomerantes es debido al pH, la toxicidad de los hidrocarburos u otros componentes del recorte. Estas características finales del recorte son aceptables para el uso industrial o comercial del suelo y la disminución de la lixiviación y dispersión del contaminante pueden ser consideradas ideales para la remediación. En cambio, en otros usos de suelo como agrícola, es necesario tomar medidas para erradicar la toxicidad obtenida en los bioensayos por contacto directo.

El aceite con el que se contaminó a 120,000 ppm fue el recuperado que tenía 32° API. Ese aceite se recuperó mediante la desorción térmica de hornos llevada a cabo en las instalaciones de la empresa donde se obtuvo el recorte. Sin embargo, el petróleo contenido en la muestra fue de 22°API. Es decir, es posible que, por esto, no se logró un nivel realmente bajo (en el orden de 5 mg/L) como fue recomendado por el trabajo anterior de Montejo (2020).

El material tratado podría ser reciclado para el relleno de suelos con uso en la industria o en actividades productivas o de infraestructura según lo indicado en el artículo 60 del Reglamento de la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Tabasco.

10. Recomendaciones

Esperar un lapso considerable o hasta ver cambios en valores de pH de los tratamientos antes de realizar bioensayos de toxicidad por contacto directo.

Es necesario llevar a cabo la adición de enmiendas orgánicas para disminuir el pH si el material tratado se utiliza para relleno de un terreno agrícola-ganadero.

Usar la misma relación cal/cemento (8.5/1) en distintas proporciones y compararla con la eficacia presentada en este trabajo.

Repetir la contaminación de la muestra usando aceite con grados API similar al del recorte.

11. Referencias

- Álvarez Coronel. G., Domínguez Rodríguez, V. I., Ovando García. N, y Adams. R. H. (2021). Stabilization and solidification technology for treating heavy oil-contaminated sediments [Tecnología de estabilización y solidificación para el tratamiento de sedimentos contaminados con petróleo pesado]. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03200-w>
- Ampera, B., y Aydogmus, T. (2005). *Recent Experiences with Cement and Lime – Stabilization of local typical poor cohesive soil* [Experiencias recientes con cemento y cal: estabilización de suelos cohesivos pobres típicos de la zona]. (Klapperich Herbert, Ed.; pp. 121–144). Instituto de Geotecnia TU Bergakademie Freiberg.
- da Silva Bastos, D., de Lima Araújo, K. G., y da Rocha Leão, M. H. M. (2009). Ascorbic acid retaining using a new calcium alginate-Capsul based edible film [Retención de ácido ascórbico utilizando una nueva película comestible a base de cápsula de alginato de calcio]. *Journal of Microencapsulation*, 26(2).
<https://doi.org/10.1080/02652040802175805>
- Domínguez-Rodríguez, V.I., Adams, R.H., Sanchez-Madrugal, R., Pascual-Chable, J.S y Gomez-Cruz, R. (2020). Soil contact bioassay for rapid determination of acute toxicity with *Eisenia foetida* [Bioensayo de contacto con el suelo para la determinación rápida de toxicidad aguda con *Eisenia foetida*]. *Heliyon* 6 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03131>
- DGGIMAR (2010). Reunión de Aclaraciones de la Resolución DGGIMAR 710/006885, de fecha 22 de octubre de 2007, sobre la Remediación del Sitio de Texistepec (Minuto). Minuta SEMARNAT AR-M257_20100701_022909, Folio No. 003/2008, 1 de julio de 2010. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas/SEMARNAT.
- EPA. (1978). *Method 418.1. Test method for evaluating total recoverable petroleum hydrocarbon (spectrophotometric, infrared)* [Método de prueba para evaluar el hidrocarburo del petróleo recuperable total (espectrofotométrico, infrarojo)]. Washington, DC: United States Government Printing Office.
- Espíritu, O. R. (2014). *Manejo, clasificación y disposición de residuos peligrosos (cortes de perforación base aceite) en plataformas petroleras*. [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio digital de la Facultad de Ingeniería – UNAM
- Ethiopian Roads Authority. (2002). *Pavement Design Manual* [Manual de diseño de pavimentos]. (Vol. I). Ethiopian.
- F. Rivera, J., Aguirre-Guerrero, A., Mejía de Gutiérrez, R., y Orobio, A. (2020). Estabilización química de suelos- Materiales convencionales y activados alcalinamente (revisión). *Informador Técnico*, 84(2), 202-226. <http://doi.org/10.23850/22565035.2530>
- García, J. A. (2019). *Química verde: eliminación de contaminantes emergentes en efluentes mediante biomásas lignocelulósicas de bajo coste procedente de la industria agroalimentaria*. <https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/8130/tfm-marqui.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Ghosh, S. K. (2006). *Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation [Recubrimientos funcionales: por microencapsulación polimérica]*. DOI:10.1002/3527608478.ch1
- González, A. G. (2009). *Caracterización y utilización de puzolanas como aditivos minerales activos en cementos. Aplicación en viviendas de bajo coste [Tesis de fin de ingeniería, Universidad Politécnica de Valencia. <http://www.upv.es/upl/U0566483.pdf>*
- Grupo Banco Mundial. (20 de marzo de 2021). *Banco Mundial. Rentas del petróleo (% del PIB)*. https://datos.bancomundial.org/indicador/NY.GDP.PETR.RT.ZS?most_recent_value_desc=true
- Kujlu, R., Moslemzadeh, M., Rahimi, S., Aghayani, E., Ghanbari, F., y Mahdavianpour, M. (2020). Selecting the best stabilization/solidification method for the treatment of oil contaminated soils using simple and applied best-worst multicriteria decision-making method [Seleccionar el mejor método de estabilización/solidificación para el tratamiento de suelos contaminados con petróleo utilizando un método simple y aplicado de toma de decisiones de mejores-peores criterios múltiples]. *Environmental pollution*. 263(114897). DOI:10.1016/j.envpol.2020.114447
- Lagrega, M. D., Buckingham, P. L., y Evans, J. C. (1996). *Gestión de residuos tóxicos: tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. McGraw-Hill.
- Leonard, S. A., y Stegemann, J. A. (2010). Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies [Estabilización/solidificación de recortes de perforación de petróleo: estudios de lixiviación]. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 484–491. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.09.078
- Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Tabasco (2019). 2 de mayo de 2019. Publicado en el Periódico Oficial del Estado número 8000.
- Martínez, A. C. (2019). *Riesgos ambientales sobre agua y suelo por disposición de cortes de perforación en el campo castilla* [archivo PDF]. <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7454/1/461852-2019-I-GA.pdf>
- Méndes Villegas, R., Gómez Rivera, P., Ledesma Herrera, J. I., y Ceniceros González, C. M. (2013). Manejo integral de los recortes de perforación de la industria petrolera en Tabasco. *Revista Iberoamericana de las Ciencias Biológicas y Agropecuarias*, 2(4). DOI: 10.23913/ciba.v2i4.22
- Mohebbi, M., Gitipour, S., y Madadian, E. (2013). Solidification/Stabilization of Cresol Contaminated Soil: Mechanical and Leaching Behavior [Solidificación/estabilización de suelo contaminado con creosol: comportamiento mecánico y de lixiviación]. *Soil and Sediment Contamination*, 22(7), 783–799. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.768203>
- Montejo Sánchez, C. M. (2020). Dosificación de agentes aglomerantes en la estabilización química de recortes de perforación base aceite [Tesis de maestría no publicada]. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Morales-Bautista, Carlos M., Randy, Howard Adams., Guzmán-Osorio, Francisco, y Marín-García, Deysi.(2013). Dilution-Extrapolation Hydrometer Method for Easy Determination of API Gravity of Heavily Weathered Hydrocarbons in Petroleum Contaminated Soil [Método de hidrómetro de dilución-extrapolación para una fácil determinación de la gravedad API de hidrocarburos muy meteorizados en suelos

contaminados con petróleo]. *Energy and Environment Research*, 3 (1), 115-124. <http://dx.doi.org/10.5539/eer.v3n1p115>

- National Lime Association. (2006). *Manual de estabilización de suelo tratado con cal* [archivo PDF]. https://www.lime.org/documents/publications/free_downloads/construct-manual-spanish2004.pdf
- NOM-053-SEMARNAT-1993. (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- NOM-115-SEMARNAT-2003. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-115-SEMARNAT-2003, Que establece las especificaciones de protección ambiental que deben observarse en las actividades de perforación y mantenimiento de pozos petroleros terrestres para exploración y producción en zonas agrícolas. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- NOM-138-SEMARNAT-2012. (2012). Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT-2012, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- OECD (1984). *OECD Guideline for testing of chemicals. "Earthworm, Acute Toxicity Tests" [Lombrices de tierra, pruebas de toxicidad aguda]*. Número 207. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948293.pdf>
- Oliva Díaz, C. (2010). *Estabilización de un suelo de la Formación de Toledo con Cemento Portland y sistema ROCAMIX líquido* [Tesis de Ingeniería, Instituto Superior Politécnico]. <https://docplayer.es/95648637-Estabilizacion-de-un-suelo-de-la-formacion-toledo-con-cemento-portland-y-sistema-rocamix-liquido.html>
- Pandey, A., y Rabbani, A. (2017). Stabilization of pavement subgrade soil using lime and cement: review [Estabilización del suelo de la subrasante del pavimento con cal y cemento: revision]. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4 (6), 5733-5735.
- Patel, A. (2019). *Geotechnical Investigations and Improvement of Ground Conditions [Investigaciones geotécnicas y mejora de las condiciones del suelo]*. Woodhead Publishing. DOI:10.1016/B978-0-12-817048-9.00003-2
- Pérez Muñoz, Y., López Martínez, S., Rodríguez Luna, A. R., y Ramos Arcos, S. A. (2019). Evaluación de impacto socioambiental, por derrame de petróleo en un ducto en Comalcalco, Tabasco. *Journal of Basic Sciences*, 5 (15), 132-152. <https://doi.org/10.19136/jobs.a5n15.3574>
- R.H. Adams, Guzmán Osorio, F. J. y V. I. Domínguez-Rodríguez (2011). Field-scale evaluation of the chemical–biological stabilization process for the remediation of hydrocarbon-contaminated soil [Evaluación a escala de campo del proceso de estabilización químico-biológica para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014 (11), 1343–1352. DOI 10.1007/s13762-013-0321-1
- Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, L., y Muñoz, J. (2006). Biosorption with algae: a statistical review [Biosorción con algas: una revision estadística]. *Critical reviews in biotechnology*, 26 (4), 223-235. DOI: 10.1080/07388550600972153

- Salomão, P. E. A., Silva, B. A., y Barbosa, F. A. (2019). Estabilização química de solo de textura franco: adição de cal e cimento [Estabilización química de suelos francos: adición de cal y cemento]. *Research, Society and Development*, 8(5). <https://doi.org/10.33448/rsd-v8i5.1019>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (abril de 2019). *Sitios contaminados considerados pasivos ambientales identificados en programas de remediación, según tipo de contaminante*. SEMARNAT. http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_SITIOS03_02&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBREENTIDAD=*%&NOMBREANIO=*
- Sharifah Zaliha, S. Z., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A. M., Binhussain, M., y Siti Salwa, M. S. (2013). Review on Soil Stabilization Techniques [Revisión sobre técnicas de estabilización de suelos]. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7 (5), 258-265. https://www.researchgate.net/publication/246547479_Review_on_Soil_Stabilization_Techniques
- Somarriba Reyes, R. J. y Guzmán Guillén, F. (2004). Guía de Lombricultura [Archivo PDF]. <https://repositorio.una.edu.ni/2409/1/nf04s693.pdf>
- Soroush, G., Gitipour, S., Ghazban, F., y Hedayati, H. (2017). Treatment of Petroleum Drill Cuttings Using Stabilization/Solidification Method by Cement and Modified Clay Mixes [Tratamiento de recortes de perforación de petróleo mediante el método de estabilización / solidificación mediante mezclas de cemento y arcilla modificada]. *Iranian Journal of Health, Safety & Environment*, 4 (3), 781-787. <https://core.ac.uk/download/pdf/270218759.pdf>
- U.S. Environmental Protection Agency. (1999). *Solidification/Stabilization resource guide* [Guía de recursos de solidificación / estabilización]. [archivo PDF]. https://www.epa.gov/sites/production/files/201508/documents/solidstab_res_guide.pdf
- Valenzuela, S. A., Leal, C. A., y Tiburcio, M. G. (28 al 31 de octubre de 2009). *Utilización de un material arcilloso estabilizado como alternativa del ladrillo quemado tradicional*. XXVIII Convención minera internacional, Veracruz, México.