



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FÉ

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

TÍTULO:

**RECUPERACIÓN DE HIDROCARBURO IMPREGNADO EN RECORTES DE
PERFORACIÓN USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO.**

NOMBRE:

LAURA CRISTEL RODRÍGUEZ LÓPEZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. JOSÉ DE LOS SANTOS LÓPEZ LÁZARO (UJAT - DAIA)

M.C. JORGE ALBERTO ACOSTA HERNÁNDEZ (UJAT - DACB)

Cunduacán, Tabasco; México. Septiembre de 2019.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

13 de septiembre de 2019

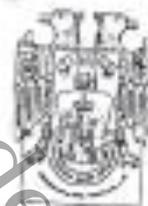
Ing. Laura Cristel Rodríguez López
Pasante de la Maestría en Ciencias
en Química Aplicada
Presente.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"RECUPERACIÓN DE HIDROCARBURO IMPREGNADO EN RECORTES DE PERFORACIÓN USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Química Aplicada.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.e.p.- Archivo
Dr/GDP/DrMAVR/emt



Miembro CUMEX desde 2008
Km. 1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

Carta Autorización

La que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto físico como digitalmente la tesis de maestría: **Recuperación de hidrocarburo impregnado en recortes de perforación usando CO₂ supercrítico**, de la cual soy autora y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas 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 este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 20 días del mes de septiembre del año 2019.

Autorizó



Laura Cristel Rodríguez López



AGRADECIMIENTOS.

Le agradezco a **Dios** porque cada día está a mi lado y no cabe duda que por Él soy quien soy, gracias Padre mío por la sabiduría e inteligencia que me has dado al desarrollar este trabajo; estoy sumamente agradecida contigo por haberme dado una hermosa familia que no cambiaría por nada, gracias por poner en mi camino personas maravillosas.

Agradezco a **mi esposo Osbaldo** porque siempre ha estado a mi lado cuando lo necesito y por darme el ánimo y la motivación de luchar por mis sueños gracias por amarme y ser mi inspiración cada día, sabes que cuentas conmigo siempre; te amo.

Agradezco a **mi padre Ismael** porque él se ha esforzado trabajando y dando su vida por nosotros, pero hoy puedo decirle que no fue en vano. Hubo muchos momentos difíciles, pero eso nunca nos hizo desmayar; gracias papi por impulsarme cada día y por darme de tu amor y tu cariño, te quiero mucho.

Agradezco a **mi madre** porque cada día su apoyo estuvo conmigo y porque hasta hoy siempre he contado con ella y sé que siempre contare con ella, gracias por tu amor y comprensión mami y también por tus consejos que siempre han estado conmigo y me han dado esas ganas de luchar por un mejor mañana eres la mejor madre que Dios pudo darme.

Gracias a **mi hermana Yuli** porque ella ha sido un pilar fuerte en mi vida gracias porque tú siempre me diste tu ayuda incondicional, gracias por quererme como yo a ti.

Le agradezco a **mi hermano Yayo** por su cariño, por la alegría que me trasmite y por el sacrificio que él ha hecho por mi familia porque juntos hemos compartido grandes momentos y hemos luchado por el bienestar de nuestra familia y lo seguiremos haciendo.

A la **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco** por abrir sus puertas a mis sueños formándome profesionalmente.

A todos **mis maestros del posgrado** por compartir sus enseñanzas y por impartirme con paciencia sus clases.

Al **Dr. José de los Santos López Lázaro** y al **M.C. Jorge Alberto Acosta Hernández** por darme la oportunidad de realizar la tesis bajo su dirección, por guiarme y apoyarme en este trabajo, sino hubiera sido por su ayuda y dedicación no lo hubiera logrado.

A **mi comité revisor** por darme su apoyo, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por sus comentarios que fueron de gran ayuda para la culminación del mismo.

Laura.



ÍNDICE

I. Resumen	1
II. Introducción	2
III. Antecedentes	5
3.1. Fluidos supercríticos	12
IV. Marco teórico	16
4.1. Recortes de perforación	16
4.1.1. Composición de los recortes de perforación	17
4.1.1.1. Funciones de los fluidos de perforación	18
4.1.1.2. Composición de los fluidos de perforación	19
4.1.2. Descripción del proceso de separación del lodo y recortes	20
4.1.3. Reutilización	21
4.1.3.1. Revestimiento en carreteras	21
4.1.3.2. Reciclaje	21
4.1.3.3. Coprocesamiento	22
4.1.3.4. Disposición final	22
4.1.4. Tratamientos usados para los recortes de perforación	24
4.2. Extracción con fluidos supercríticos	27
4.2.1. Propiedades de los fluidos supercríticos	29
4.2.2. Clasificación de los fluidos supercríticos	32
4.2.3. Tipos de extracción con fluido supercrítico	32
4.2.4. Ventajas e inconvenientes de la técnica de SFE	33
4.2.5. Utilización de fluidos supercríticos para el tratamiento de contaminantes del suelo y sedimentos.	36
4.2.6. Descripción del proceso supercrítico	37
V. Metodología	39
5.1. Obtención de la muestra	39
5.2. Caracterización de recortes de perforación	39
5.2.1. Determinación de la granulometría	39
5.2.2. Textura	40
5.2.3. Medición del pH	40
5.2.4. Conductividad eléctrica	40
5.2.5. Humedad	41
5.2.6. Temperatura	42
5.2.7. Densidad aparente	42
5.2.8. Determinación de la densidad real	42
5.2.9. Hidrocarburos totales del petróleo (HTP's)	43
5.2.10. Determinación de elementos en % masa	44
5.2.11. Conteo de células viables	45
5.3. Extracción supercrítica	46
5.3.1. Condiciones de operación	47
5.3.2. Recuperación del hidrocarburo impregnado	47
5.3.3. Determinación de los hidrocarburos de la fracción pesada	49
5.3.4. Determinación de hidrocarburos de la fracción media	50



5.4. Caracterización fisicoquímica final del recorte de perforación	51
VI. Resultados y discusiones	52
6.1. Caracterización inicial de la muestra de recortes de perforación	52
6.2. Extracción supercrítica	55
6.3. Caracterización fisicoquímica final del recorte de perforación	70
VII. Conclusión	75
VIII. Bibliografía	77
IX. Anexo	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tratamientos de los recortes de perforación	25
Tabla 2. Propiedades de solventes supercríticos comúnmente utilizados	28
Tabla 3. Propiedades especiales de los fluidos supercríticos	31
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de los gases y los líquidos en comparación con las del dióxido de carbono supercrítico	31
Tabla 5. Ventajas y desventajas de los fluidos supercríticos más comúnmente utilizados	35
Tabla 6. Condiciones de operación	47
Tabla 7. Caracterización inicial de la muestra de recorte de perforación	52
Tabla 8. Análisis elemental de la muestra de recorte de perforación	53
Tabla 9. Concentraciones de hidrocarburos de la fracción media identificados en la muestra en la caracterización inicial	54
Tabla 10. Concentraciones de hidrocarburos de la fracción ligera identificados en la muestra en la caracterización inicial	54
Tabla 11. Niveles de las variables para el diseño central compuesto	55
Tabla 12. Concentración de hidrocarburos extraídos mediante CO_2 supercrítico	56
Tabla 13. Análisis de Varianza para HTP	59
Tabla 14. Análisis de Varianza para HFP	63
Tabla 15. Concentraciones de hidrocarburos de la fracción media identificados en la muestra que obtuvo mayor rendimiento	65
Tabla 16. Análisis de Varianza para HFM	68
Tabla 17. Caracterización final de la muestra de recorte de perforación, después de las extracciones	70
Tabla 18. Concentración de hidrocarburos presentes en la caracterización final	71
Tabla 19. Concentraciones de hidrocarburos remanentes de la fracción media, identificados de la muestra de recorte que obtuvo mayor rendimiento en la extracción supercrítica	73
Tabla 20. Análisis elemental	74



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema para el manejo de recortes -----	6
Figura 2.	Generación de recortes impregnados con fluido de emulsión inversa (en toneladas) de 2001 a 2011, tratados y/o dispuestos -----	17
Figura 3.	Proceso de separación entre el fluido de perforación y el recorte de perforación-----	20
Figura 4.	Diagrama presión-temperatura para una sustancia pura. T_c : temperatura crítica. P_c ; presión crítica -----	29
Figura 5.	Características principales de los fluidos supercríticos -----	30
Figura 6.	Proceso de extracción de hidrocarburos de una matriz sólida-----	37
Figura 7.	Tamizador mecánico utilizado para determinar la granulometría -----	39
Figura 8.	Medición del pH con un pH-metro digital -----	40
Figura 9.	Determinación de la conductividad eléctrica utilizando un conductímetro -----	41
Figura 10.	Muestras tomadas para la determinación de humedad -----	41
Figura 11.	Equipo para baño ultrasónico-----	43
Figura 12.	Kuderna Danish utilizado para concentrar la muestra -----	44
Figura 13.	Microscopio electrónico de barrido -----	45
Figura 14.	Unidades formadoras de colonias de bacterias y hongos -----	45
Figura 15.	Proceso de extracción supercrítica-----	46
Figura 16.	Cromatograma de la muestra-----	55
Figura 17.	Hidrocarburos totales de petróleo extraídos a diferentes condiciones con CO_2 supercrítico -----	57
Figura 18.	Gráfica de superficie de HTP vs. Presión, Temperatura -----	60
Figura 19.	Parámetros óptimos en la extracción de HTP-----	61
Figura 20.	Hidrocarburos de la fracción pesada extraídos a diferentes condiciones con CO_2 supercrítico -----	62
Figura 21.	Gráfica de superficie de HFP vs. Presión, Temperatura -----	64
Figura 22.	Parámetros óptimos en la extracción de HFP-----	64
Figura 23.	Cromatograma de la muestra que obtuvo mayor rendimiento-----	66
Figura 24.	Hidrocarburos de la fracción media extraídos a diferentes condiciones con CO_2 supercrítico -----	67
Figura 25.	Gráfica de superficie de HFM vs. Presión, Temperatura-----	69
Figura 26.	Parámetros óptimos para HFM-----	69
Figura 27.	Hidrocarburos remanentes en las muestras -----	72
Figura 28.	Cromatograma de la extracción final realizada por baño ultrasónico a la muestra de recorte -----	73



I. RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la extracción de los hidrocarburos presentes en los recortes de perforación utilizando el dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Las extracciones se realizaron en un extractor SFT-150, se establecieron condiciones de presión y temperatura entre 3000 y 6000 psi y 60 y 100 °C respectivamente, con el fin de analizar el efecto de estas variables termodinámicas, manteniendo el flujo de dióxido de carbono y tiempo de extracción constante.

Durante la extracción supercrítica se recuperaron 21508.66 mg de hidrocarburos totales del petróleo/kg de recorte de perforación a condiciones de 6000 psi con 100 °C, 8297.24 mg de hidrocarburos de la fracción pesada/kg a condiciones de 6000 psi con 60 °C y 32397.51 mg de hidrocarburos de la fracción media/kg a 4500 psi y 80 °C. De acuerdo con el análisis de los resultados se observó que la variable que tiene mayor efecto sobre el rendimiento de la extracción es la presión, siendo recuperada la menor cantidad de hidrocarburos a la presión más baja para todas las fracciones. También se observó el efecto de la temperatura, para presiones por debajo de 3000 psi al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de hidrocarburos recuperados y para presiones altas al aumentar la temperatura aumenta también el rendimiento de la extracción.

Comparando este método de extracción con la extracción con solventes orgánicos, se apreció que la cantidad de hidrocarburo recuperado mediante la extracción supercrítica obtuvo rendimientos casi del 200 % con respecto a extracciones con solventes mediante baño ultrasónico específicamente para el caso de los hidrocarburos de la fracción media, por lo que este método resultó ser el más factible para extraer hidrocarburos de la fracción media presentes en los recortes de perforación.



II. INTRODUCCIÓN

En México, las actividades industriales han provocado serios daños al medio ambiente afectando casi a la totalidad de los ecosistemas. La industria petrolera básica, donde se realizan las actividades de explotación y de producción, proporciona los productos esenciales para mover los equipos de transporte, generar energía eléctrica, elaborar medicinas, y muchos otros derivados de la petroquímica. Sin embargo, estas actividades pueden afectar el entorno al liberar desechos en concentraciones más allá de las normales: hidrocarburos, sólidos contaminados con hidrocarburos y agua contaminada. El suelo representa un ecosistema donde, actualmente, se puede encontrar una gran variedad de compuestos tóxicos, entre los cuales se incluyen los hidrocarburos derivados de las actividades petroleras (Fernández *et al.*, 2006). En casi todos los casos el efecto puede ser minimizado o eliminado mediante el empleo de un manejo adecuado de desechos (Ramos, 2000).

El sureste del territorio nacional se ha caracterizado por su intensa actividad petrolera principalmente debido a que en esta región se localiza un número considerable de pozos y complejos, los cuales diariamente generan residuos como resultado de su proceso (Tuboscope, 2017). En muchas ocasiones estos residuos salen contaminados con petróleo (Fraija *et al.*, 2003; Geehan *et al.*, 2007). Algunos sitios contaminados, principalmente en el sureste de México, contienen concentraciones de hidrocarburos hasta de 450,000 mg/kg (Domínguez *et al.*, 2011).

Uno de estos residuos son los recortes de perforación que de acuerdo con la NOM-115-SEMARNAT-2003, son los fragmentos de roca que se obtienen del proceso de perforación constituidos por minerales de las formaciones perforadas, entre otros, arcillas, cuarzo, feldespatos, carbonatos y de sílice que están impregnados con fluidos de perforación. Para el año 2008, en Tabasco fueron generadas 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 (Méndez *et al.*, 2013).

La problemática ambiental que enfrenta Petróleos Mexicanos tiene como uno de sus orígenes la generación de recortes de perforación, lo cual ha sido motivo de controversias ambientales que han dado lugar a regulaciones más estrictas. Esto ha provocado que operadores, gobiernos y asociaciones profesionales hagan un esfuerzo por entender la problemática ambiental de esta generación y así documentar con bases científicas las implicaciones ambientales de su utilización, incorporando en su caso las mejores tecnologías disponibles para su manejo, tratamiento y disposición final (SEMARNAT, 2012). Sin embargo, se ha recurrido a diversos métodos de eliminación con resultados parciales y pocos satisfactorios (Ramos, 2000).

En México se han realizado estudios acerca del tratamiento de los recortes de perforación con métodos fisicoquímicos (Zegarra *et al.* (s.f.)), en el Instituto Mexicano del Petróleo fueron tratados los residuos de perforación en columnas de suelo. También se les han aplicado métodos biológicos, en donde los recortes son procesados con unos consorcios bacterianos, adicionados con surfactantes (Mérida y Rodríguez, 2011); todos estos métodos han sido evaluados en el tratamiento de los recortes de perforación resultando ser caros, además de que los tiempos de tratamientos son muy largos para los volúmenes generados (Issmirlian, 2018).

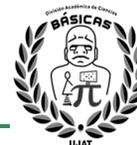
Actualmente no se cuenta con un tratamiento al que estén sujetos los recortes de perforación y la gran mayoría omite esta etapa pasando directamente a la disposición final de los mismos. Debido a las necesidades de la región y a la demanda que se ha venido generando desde años atrás, particularmente para el tratamiento de los recortes de perforación de pozos petroleros, se realizó esta investigación con la intención de aportar una alternativa para la solución de esta problemática, brindando un tratamiento a los recortes de perforación aplicando extracción con dióxido de carbono supercrítico para recuperar el hidrocarburo



residual impregnado en ellos, puesto que los fluidos supercríticos (FSC) tienen la capacidad de extraer ciertos compuestos químicos con especiales propiedades diseñadas por el cliente (Knez *et al.*, 2019), de esta manera el hidrocarburo impregnado en los recortes podría ser aprovechado en vez de ser desechado como contaminante.

La ventaja de este método es que, si se desarrolla adecuadamente, puede ofrecer una alternativa respetuosa con el medio ambiente en comparación con los métodos convencionales que son tóxicos o liberan potentes gases de efecto invernadero. Aunque el CO_2 es un gas de efecto invernadero, si se retira del medio ambiente, se utiliza en un proceso, y luego regresa al medio ambiente, no contribuye al efecto invernadero (Knez *et al.*, 2019). Los FSC se caracterizan por su baja viscosidad y alta difusividad y otras propiedades que son muy sensibles a los cambios en temperatura y presión (Kuo y Zhenming, 2019), lo que permite un procesamiento rápido. En particular, el CO_2 se utiliza comúnmente como fluido supercrítico porque puede convertirse fácilmente al estado supercrítico a una temperatura y presión relativamente baja ($P_c = 7,4 \text{ MPa}$, $T_c = 31 \text{ °C}$), es económico y fácil de usar (Sakai *et al.*, 2019).

Los FSC han sido considerados como los "disolventes verdes del futuro". debido a sus beneficios ecológicos, en particular su bajo consumo de energía. El dióxido de carbono supercrítico (SC CO_2) y el agua son los más utilizados, debido a sus propiedades. Se han utilizado en varios procesos que operan a gran escala en el sector farmacéutico, alimentario, industria textil y química (Knez *et al.*, 2019). Sin embargo, la extracción con FSC sigue siendo una tecnología relativamente nueva en comparación con la mayoría de las tecnologías convencionales de remediación de suelos y como tal no ha sido tan estudiada como otros métodos de tratamiento de suelos (Meskar, 2018). Es por tal motivo que existe la necesidad de estudiar este método para conocer el efecto de la presión y la temperatura y su rango óptimo bajo diferentes condiciones para la extracción supercrítica de diferentes tipos de hidrocarburos contaminantes.



III. ANTECEDENTES

El petróleo es un recurso natural no renovable que se caracteriza por ser una sustancia aceitosa de color oscuro, compuesta principalmente por hidrógeno y carbono, denominado hidrocarburo; puede presentarse en estado líquido, en forma de aceite crudo, y en estado gaseoso como gas natural. El petróleo es muy útil en nuestra vida, debido a que es usado como materia prima para obtener diversos productos como telas, medicinas o variados objetos de plástico, es la principal fuente para generar energía eléctrica, además de que a partir del petróleo se produce combustibles que permiten el transporte. En México, cerca del 88 % de la energía primaria que se consume proviene del petróleo (INEGI, 2013).

Para saber si hay petróleo en el sitio donde la investigación geológica propone que se pudiera localizar un depósito de hidrocarburo, la única manera es mediante la perforación de un pozo exploratorio (Mérida, 2011). Tabasco es uno de los estados con más actividad petrolera en el país, por lo que se generan grandes volúmenes de residuos de perforación como recortes, fluidos base aceite y otros sólidos impregnados, que la normatividad ambiental considera como residuos peligrosos (Ramos, 2000).

Hasta la fecha no se tiene una normatividad que regule dichos residuos por lo que su presencia puede causar daños a los ecosistemas y afectar al medio ambiente (Alarcón, 2014). La industria petrolera ha visto la necesidad de realizar acciones preventivas y correctivas que le permitan reducir o eliminar el impacto ecológico que causan los residuos producto de sus actividades, una de estas acciones es darles un manejo integral, eficiente y responsable con transporte especializado e infraestructura adecuada para su disposición (DOF, 2008), con el fin de trabajar de manera armónica con el entorno y lograr un desarrollo sustentable.

Hasta la fecha los recortes de perforación han sido sometidos a una serie de procesos para su manejo, después de ser separado del fluido de perforación, en la



primera etapa se evalúa para una posible inyección en yacimiento agotado o improductivo, si este no es candidato para ser inyectado, es decir sino son recortes de perforación impregnados con fluidos de perforación base agua, con propiedades físicas y reológicas que permiten bombearse de manera fluida hacia el interior del pozo inyector (DOF, 2008), pasan a la etapa dos donde será valorizado, para un co-procesamiento, un insumo u otro proceso. Si es puesto a disposición final, solo podrá ser si es ambiental y técnicamente factible. En la etapa tres al no ser apto para los procesos anteriores será tratado con procesos fisicoquímico, biológico u otro, de no ser así será puesto a disposición final para un confinamiento autorizado; como se muestra en la Figura 1 (Ramírez, 2014).

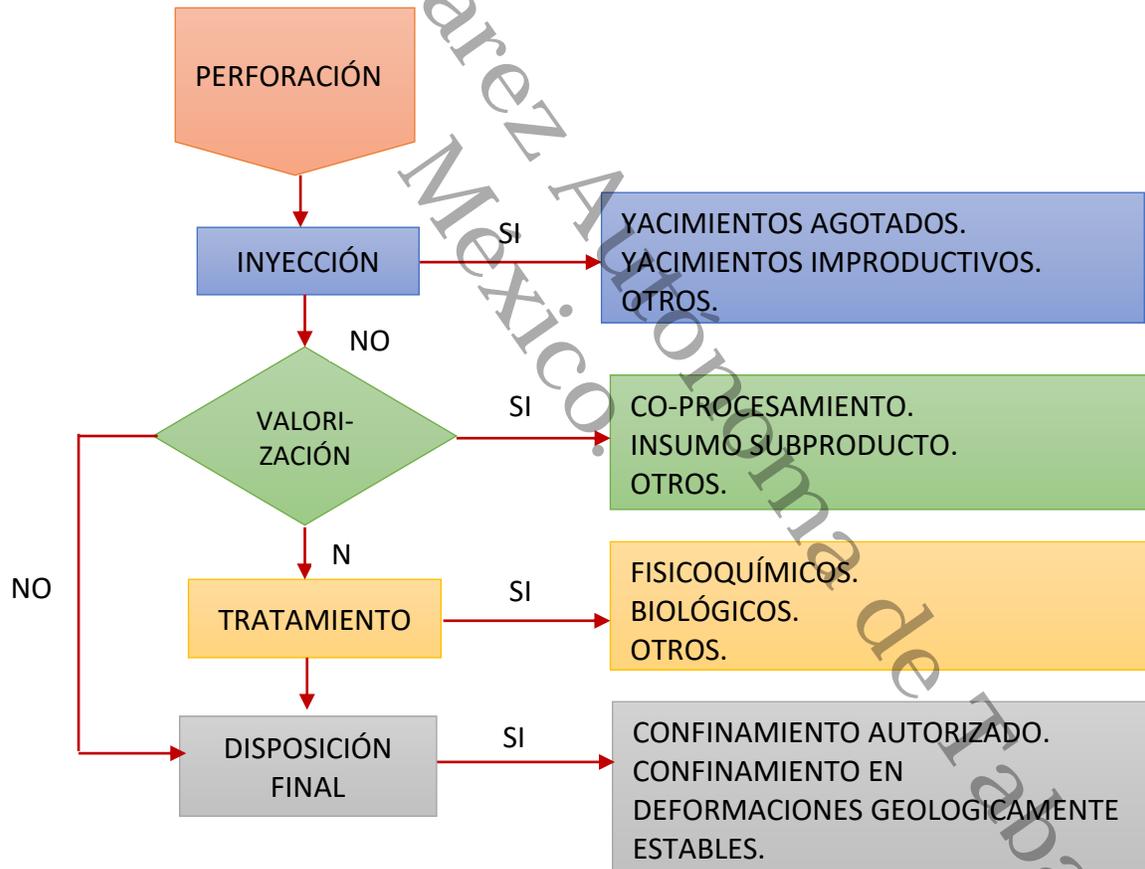


Figura 1. Esquema para el manejo de recortes (Ramírez, 2014)

Méndez *et al.*, (2013) realizaron un trabajo que consistió en diagnosticar la generación y composición fisicoquímica de los recortes de perforación en la



industria petrolera y realizar propuesta de manejo en congruencia con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y su reglamento, la Ley de Protección Ambiental de Estado de Tabasco, así como la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Tabasco. Este trabajo estableció los lineamientos para realizar un manejo integral, consistente en la generación, almacenamiento, transporte, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento y disposición final de los recortes de perforación, ya que estos residuos son generados en grandes cantidades por la industria petrolera en Tabasco. Los recortes de perforación impregnados con lodos base agua y de emulsión inversa base aceite, son considerados residuos de manejo especial de acuerdo a la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Tabasco, publicada en 2013. Hay que señalar que el estado no contaba con un instrumento de regulación para estos residuos; sin embargo, como resultado de este trabajo donde se propone el Manejo Integral de los Recortes de Perforación de la Industria Petrolera en Tabasco, se logró que se considerara dentro de la propuesta de la Ley citada, publicada en el Periódico Oficial del Gobierno del Estado.

Cortés en el 2000, realizó una investigación en la cual presentó las causas, efectos y medios con los cuales se cuenta para disminuir la contaminación, reaprovechar el fluido y buscar un destino de los recortes de perforación para protección del medio ambiente; con base en esto establecieron un procedimiento con el fin de prevenir y corregir daños al ambiente en el que señalaron los pasos para tener un mejor manejo de los desechos generados durante la perforación.

La empresa Tuboscope México, S. A. de C. V., emprendió el proyecto de instalación y operación del sistema de recuperación de aceite THOR™, que consiste en una unidad de desorción térmica indirecta, que da tratamiento a los recortes impregnados con fluidos de emulsión inversa base aceite, generados en el proceso de perforación de pozos petroleros. Dicho sistema fue diseñado para remover los hidrocarburos de los recortes de perforación y recuperar el fluido base, es decir, el diésel, mediante un proceso seguro, confiable y económico (Tuboscope, 2017).



Pozzo, (2000) diseñó y ejecutó un plan de biotratamiento para residuos (cortes) de perforación de la actividad petrolera por la metodología de biodegradación con bioaumentación, los resultados obtenidos indicaron que el biotratamiento de los cortes base hidrocarburos representa una aplicación más de la biodegradación microbiana complementada con la fitorremediación y constituye una solución para el tratamiento de cortes que se produzcan en nuevas perforaciones, así como para dar tratamiento y disposición final a residuos acopiados en espera de ser procesados que provienen de antiguas perforaciones.

Ojeda *et al.*, (2017) realizaron una biorremediación a recortes de perforación en condiciones aerobias mediante la dosificación de bacterias petrofilicas procedentes de ellos mismos y de rizósferas de plantas crecidas alrededor de la zona contaminada, evaluaron las condiciones iniciales y finales de los recortes de perforación a través de la medición de parámetros físicos, químicos y biológicos; los resultados obtenidos demostraron que metales como sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio y calcio, e incluso el metal pesado titanio disminuyeron su concentración al final del experimento; el tratamiento con *Bacillus subtilis* redujo un 90 % de los hidrocarburos totales del petróleo en recortes de perforación en tan solo 120 horas.

Alarcón, (2014) realizó un trabajo en el que estableció ciertos criterios básicos para normar los recortes de perforación generados por la industria petrolera en el estado de Veracruz con los que determinó los aspectos que deben ser regulados en el manejo de dichos recortes en este estado.

Los recortes de perforación son generados en gran cantidad de países que tienen yacimientos petroleros dentro de sus territorios o explotan los de otros países menos desarrollados; y los regulan según sus propias circunstancias. Durante la transición de los 80's a los 90's, la concientización global ambiental aumentó y la industria del petróleo y el gas, junto con sus reguladores, comenzaron a comprender y apreciar el impacto ambiental potencial de los residuos de perforación (Geehan *et al.*, 2007).



Debido a esto países petroleros de América Latina, como Colombia, emitieron, a través de su ministerio de medio ambiente, una guía de manejo ambiental para proyectos de perforación de pozos de petróleo y gas en los que incluye todo el manejo al que deben ser sometidos los residuos generados, incluyendo los recortes, desde 1999 (Buitargo y Cárdenas, 1999).

En México, es poco lo que se ha investigado y normado con respecto a estos residuos. En 1995, el entonces Instituto Nacional de Ecología (INE) en conjunto con el Instituto Mexicano del Petróleo presentaron un proyecto de norma oficial mexicana para regular el manejo de los residuos provenientes de la extracción de petróleo y gas. En el cual se realizó un diagnóstico de la situación de esa época del manejo de los residuos generados en las actividades de exploración y producción de petróleo y gas, este documento establece criterios en cuanto al manejo integral de los mismos en todas sus etapas desde la generación hasta la disposición temporal y final (INE, 1995). Dicho proyecto nunca llegó a ser publicado en el Diario Oficial de la Federación (DOF).

Para el año 2004, en el DOF se publica la norma NOM-115-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004) actualizando la realizada en 1998, que establece las especificaciones en materia de protección ambiental que deben observarse en las actividades de perforación y mantenimiento de pozos petroleros terrestres para exploración y producción en zonas agrícolas, ganaderas y eriales, fuera de áreas naturales protegidas o terrenos forestales. En ella se mencionan los recortes de perforación en los numerales 4.3.7 y 4.3.8 estableciendo que para todo su manejo éstos deben transportarse en góndolas o presas metálicas, y que debe seguir la normatividad aplicable a la materia. Cabe mencionar que no existe tal normatividad ya que, en años posteriores a la publicación de esta norma, los recortes de perforación fueron reclasificados de peligrosos a residuos de manejo especial (RME).

En el año 2007 se publica la NOM-149-SEMARNAT-2006 (DOF, 2007) que establece las especificaciones de protección ambiental que deben observarse en



las actividades de perforación, mantenimiento y abandono de pozos petroleros en las zonas marinas mexicanas. En esta norma se estipula que los lodos base aceite recuperados de la perforación de pozos petroleros, así como los recortes de perforación impregnados con los mismos no deben verterse al mar, y que deben ser transportados vía marítima en los mismos contenedores en los que fueron recolectados que deben estar diseñados para prevenir derrames y soportar golpes, deben contar con la identificación del residuo, y no debe ser llenado a más del 90 % de su capacidad total.

En el 2008 se publica el proyecto de norma oficial mexicana PROY-NOM-153-SEMARNAT-2006 (DOF, 2008), que establece las especificaciones ambientales para la inyección de recortes de perforación en formaciones receptoras. En este proyecto de norma se mencionan las características de permeabilidad y de ubicación que deben tener los pozos seleccionados para la inyección de recortes de perforación, así como las características de los mismos recortes. De ser aceptada esta sería la única norma que sugiere un proceso de disposición final adecuada de los recortes de perforación.

Los recortes de perforación impregnados con lodos base agua y de emulsión inversa base aceite, son considerados residuos de manejo especial de acuerdo a la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Tabasco, publicada en 2013; por lo tanto, es facultad de las entidades federativas “formular, conducir y evaluar la política estatal, así como elaborar los programas en materia de residuos de manejo especial, acordes al Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y el de Remediación de Sitios Contaminados con éstos.

El principal problema que presentan los lodos de recortes de perforación y/o extracción base aceite, es el alto contenido de contaminantes orgánicos (hidrocarburos) y la inadecuada disposición de éstos, considerando el riesgo asociado de los mismos. PEMEX en el 2003 reportó que hubo un incremento del



25.3 % de estos residuos pasando de 380 mil toneladas en el 2002 a 480 toneladas en el 2003 (Mérida, 2011).

En cuanto a los recortes de perforación específicamente, PEMEX publicó la norma de referencia NRF-261-PEMEX-2010. En ella se describen los requisitos técnicos y documentales mínimos que deben cumplir los prestadores del servicio o contratistas que lleven a cabo el manejo integral de recortes de perforación impregnados con fluidos de control base aceite, generados durante el proceso de perforación y mantenimiento de pozos petroleros terrestres y marinos de PEMEX Exploración y Producción (PEP), en apego a las regulaciones y buenas prácticas nacionales e internacionales, con el fin de maximizar el aprovechamiento integral de los fluidos, optimizar la separación de sólidos, y con ello brindar un manejo seguro de los recortes (PEMEX, 2010). Esta norma establece que los contratistas deben solicitar a PEP un plan de manejo que cumpla con las especificaciones de la LGPGIR, que los trabajadores de las empresas contratistas deben estar capacitados, que los vehículos utilizados para el transporte de los mismos deben estar adaptados para la actividad, y los recipientes en los que deben ser transportados, que deben llenarse bitácoras que contengan la información acerca de la recepción y descarga de los recortes de perforación durante todo su manejo, y que el contratista debe contar con todos los permisos emitidos por la autoridad competente para la realización de estas actividades, entre otras cosas.

Como se observa, esta norma de referencia contempla todos los aspectos del manejo de los recortes y de ser llevada a cabo fielmente, es una herramienta que permite que dicho manejo sea adecuado e integral. Sin embargo, esta norma no contempla el flujo de información hacia las autoridades ambientales y al no ser emitida por éstas, los contratistas no están obligados a cumplir con todas las especificaciones establecidas, siendo PEMEX el único organismo encargado de verificar el cumplimiento de esta norma. Al no existir tal normatividad, las autoridades estatales ambientales no tienen un control sobre estos residuos y se



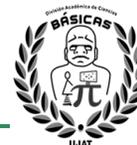
incumple con las facultades que asigna la LGPGIR a las entidades federativas (Escamilla, 2012).

3.1. Fluidos supercríticos

La extracción con fluidos supercríticos (EFS) se comenzó a emplear en la década de 1980, con el propósito de analizar residuos de plaguicidas presentes en suelos, aprovechando algunas de las propiedades que presentan estos fluidos, tales como poder de solvatación, alta difusividad, baja viscosidad y tensión superficial nula (Kreuzig *et al.*, 2000). En este sentido, el dióxido de carbono supercrítico (CO_2 SC) es uno de los solventes más usados en la EFS debido a que posee características consideradas ideales: baja toxicidad, baja inflamabilidad, condiciones críticas bajas (7.38 MPa y 31 °C), entre otras (Lesueur *et al.*, 2008; Koinecke *et al.*, 1997 y Rissato *et al.*, 2005); sin embargo, el uso de CO_2 SC puro en la extracción de residuos de plaguicidas es limitado debido a su baja polaridad. No obstante, distintos investigadores (Castelo *et al.*, 2005; Lehotay, 1997 y Motohashi *et al.*, 2000) han evaluado el efecto de la adición de pequeñas cantidades de solventes orgánicos, empleados como modificadores, en la extracción de numerosos compuestos presentes en diferentes matrices (Forero *et al.*, 2009)

Un fluido supercrítico posee características que lo hacen hábil para la solubilización de sólidos, esto fue señalado por Hannay y Hogarth en 1879 al solubilizar sales metálicas en etanol en condiciones supercríticas. Sin embargo, hasta los años cincuenta no aparecen estudios sobre aplicaciones industriales, concretamente para eliminar las fracciones ligeras del residuo de la destilación del crudo; a partir de los 70, la aplicación de los fluidos supercríticos a la industria agroalimentaria es uno de los más importantes centros de atención por parte de las investigaciones.

Desde la década de los 80's se empezó a trabajar a escala industrial con el dióxido de carbono supercrítico como solvente (Brogle, 1982) en procesos como la descafeinización del café, extracción de lúpulo y extracción de especias (Palmer,



1995). Sin embargo, en los últimos diez años hubo una fuerte aparición de nuevas aplicaciones para esta tecnología, que se realizan a escala piloto en todo el mundo. Prueba de eso son las numerosas publicaciones que nombran aplicaciones farmacéuticas para la formulación de nuevas drogas, aplicaciones ambientales para la recuperación de metales y la determinación de algunos contaminantes en el suelo (Herrero *et al.*, 2010).

La extracción con fluidos supercríticos, es considerada como una técnica verde, que permite una extracción selectiva variando condiciones de presión y temperatura, bajo consumo energético, posibilidad de extracción de compuestos termolábiles, fácil eliminación del fluido utilizado en la extracción, y empleo mínimo o nulo de solventes orgánicos, siendo el principal solvente utilizado para la extracción el dióxido de carbono en estado supercrítico (Velasco *et al.*, 2007; Wijngaard *et al.*, 2012; Hurtado *et al.*, 2016). Un fluido supercrítico (FS) se define como una sustancia que está por encima de sus valores críticos de temperatura y presión; condiciones bajo las cuales no se condensa (al disminuir la temperatura isobáricamente o al aumentar la presión isotérmicamente) ni se evapora (al aumentar la temperatura isobáricamente o al disminuir la presión isotérmicamente) (Ordoñez *et al.*, 2006). Tiene la propiedad de difundirse a través de los sólidos como un gas, y de disolver los materiales como un líquido. Adicionalmente, puede cambiar rápidamente la densidad con pequeños cambios en la temperatura o presión. Estas propiedades lo hacen conveniente como un sustituto de los solventes orgánicos en los procesos de extracción (Velasco, 2007).

La mayor aplicación que se le ha dado hasta la fecha a los fluidos supercríticos es en los procesos de extracción de aromas y colorantes naturales de matrices vegetales, estos productos poseen un alto valor comercial además de las ventajas que se obtienen al realizar la extracción supercrítica en cuanto a la presencia de restos de solventes orgánicos.



Los aceites vegetales de semillas oleaginosas generalmente se obtienen por el método convencional de extracción con solventes. Los solventes comúnmente usados son el hexano (Solís *et al.*, 2010; Adepoju *et al.*, 2014) y éter etílico (Cerón *et al.*, 2012), los cuales presentan limitaciones para utilizarlos en el consumo humano (Lafont *et al.*, 2011), además de problemas relacionado con el tiempo prolongado de extracción y la eliminación incompleta del solvente después de la extracción (Velasco *et al.*, 2007). En consecuencia, se ha propuesto la extracción con dióxido de carbono supercrítico (CO_2 -SC) como una tecnología alternativa para la extracción de aceites vegetales ya que permite una extracción selectiva y el fraccionamiento de extractos (Sahena *et al.*, 2009).

Una de las áreas en la que más se aplica la extracción con fluidos supercríticos es en la obtención de aceites naturales. Restrepo *et al.*, en el 2012, compararon la obtención por fluidos supercríticos del aceite de aguacate variedad Hass cultivado en Colombia, con métodos convencionales como prensado en frío y extracción con equipo soxhlet. Los resultados que se obtuvieron evidenciaron que la extracción por fluidos supercríticos es la técnica más adecuada para la producción de aceite de aguacate, que permitió alcanzar el máximo rendimiento, el menor índice de acidez, baja oxidación de los ácidos grasos insaturados y mayor índice de yodo.

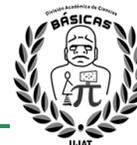
En una investigación realizada por Dorado *et al.*, 2016, se estudió la extracción de aceite de semillas de guanábana utilizando dióxido de carbono supercrítico a presiones entre 20 y 35 MPa y temperaturas entre 313 y 333 K, con un flujo de dióxido de carbono constante de $30 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ y un tiempo de extracción de 150 min. Como resultado se obtuvo un aceite libre de solventes con una composición rica en ácidos grasos insaturados y en esteroides.

El Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental de la Universidad de las Américas trabajó en la recuperación de hidrocarburos de lodos de tanques de almacenamiento utilizando propano supercrítico. Con esto buscaron dar un valor agregado mediante la recuperación del hidrocarburo, y a la vez obtener un residuo



con una mínima cantidad de contaminantes disminuyendo el impacto ambiental que pueda ocasionar el mismo. En este trabajo fijaron condiciones de operación realizando 4 extracciones exitosas a las siguientes condiciones: a) 2300 psig con 100 °C, b) 2300 psig con 115 °C, c) 2300 psig con 130 °C y d) 2000 psig con 100 °C. De acuerdo con la cantidad de hidrocarburo recuperado, así como del análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo realizado sobre los residuos, se determinó que las mejores condiciones de extracción aplicadas a la muestra son a), c), d) y b) en ese orden (Campoverde, 2012).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



IV. MARCO TEÓRICO

4.1. Recortes de perforación

En las actividades petroleras se producen grandes cantidades de desechos sólidos conocidos como residuos o desechos de perforación. La perforación es un proceso que consiste en realizar un agujero en el subsuelo alcanzando profundidades que van en promedio de 3 a 6 kilómetros con el objetivo de llegar hasta el yacimiento, mediante la aplicación de un movimiento rotatorio generado en la superficie y transmitido a través de la sarta de perforación cuya fuerza de empuje se genera con su peso (PEMEX, 2017). Es importante resaltar que en la etapa de perforación se generan grandes cantidades de residuos sólidos o recortes de perforación. Si se tiene un pozo típico de 16,000 pies (aproximadamente 5 kilómetros) de profundidad pueden ser generados 4000 barriles de recortes de perforación, los cuales se componen principalmente de arenas, arcillas, minerales y aditivos, según lo descrito por Méndez *et al.*, (2013).

El volumen de recortes generados depende entonces de la profundidad y diámetro de la perforación. El mayor volumen se genera en las etapas iniciales donde 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 (Méndez *et al.*, 2013).

La figura 2 muestra la variación en toneladas de recortes generados en los últimos diez años. Estos valores corresponden a la generación de recortes impregnados con fluidos de emulsión inversa, los cuales son los únicos reportados. Se desconoce el destino de estos residuos y tampoco se cuenta con información sobre la utilización de otros tipos de fluidos de control. A pesar de ello, la gráfica nos muestra un decremento importante en la generación de recortes hacia el año 2011, los datos disponibles no permiten asociar esta disminución con menor actividad exploratoria en tierra. Sin embargo, sólo se cuenta con valores de generación de otros fluidos



para este año, estos se distribuyen de la siguiente manera: 109,100 ton de recortes con fluidos de emulsión inversa; 1,590 ton recortes impregnados con fluidos base aceite; y 32,389 ton recortes impregnados con fluidos base agua. Como se puede apreciar, aunque en menor proporción los recortes impregnados con fluidos base aceite siguen siendo utilizados.

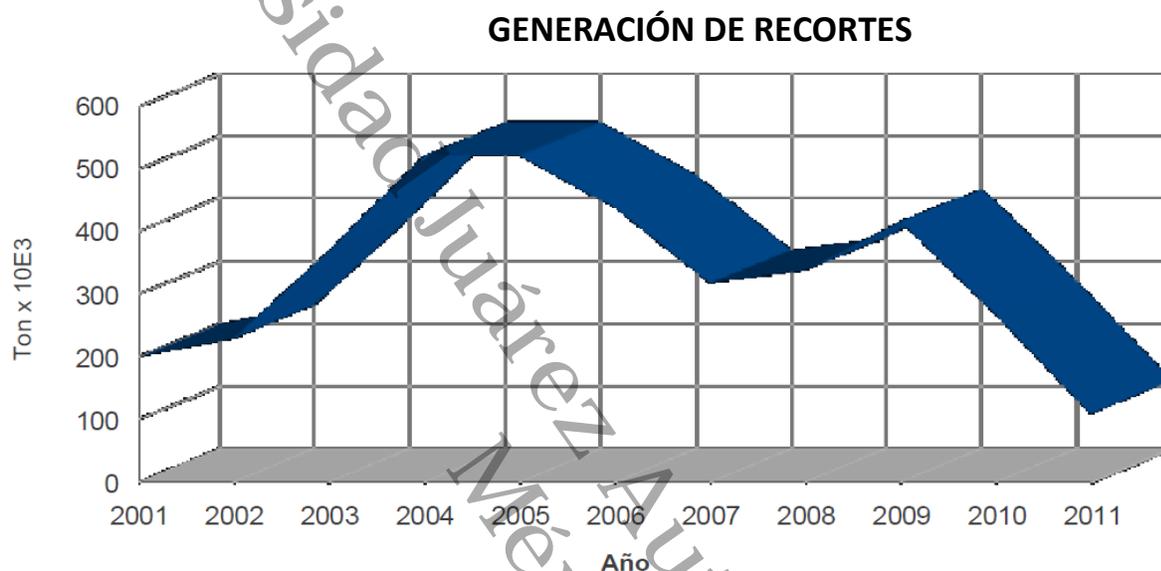


Figura 2. Generación de recortes impregnados con fluido de emulsión inversa (en toneladas) de 2001 a 2011, tratados y/o dispuestos (Informe de desarrollo sustentable, 2011)

Para el año 2008, se generaron 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 (Méndez *et al.*, 2013).

4.1.1. Composición de los recortes de perforación

El mayor inconveniente en este caso no se produce por el volumen de sólidos que se generan, sino por la toxicidad. Aunque los residuos constituyen una proporción relativamente pequeña del total de desechos, tienen probabilidades de contener una



serie de productos químicos y materiales naturales con posible riesgo para la salud (Rourke, 2003). Esto se debe a que durante el proceso de perforación es indispensable la utilización de lodos o fluidos de perforación, en cuyo caso se utilizan lubricantes o lodos de perforación que son mezclas preparadas con gran cantidad de aditivos (Méndez *et al.*, 2013).

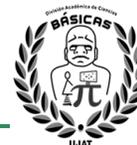
4.1.1.1. Funciones de los fluidos de perforación

En el campo petrolero, el fluido de perforación forma parte integrante de todo proyecto de perforación. Sea a base de agua, a base de aceite o a base de gas, el fluido de perforación es vital para proceso de construcción del pozo:

- Fluye bajo presión a través de las boquillas de chorro de la barrena para limpiarla y remover el calor de su cara.
- Transporta los recortes de perforación desde la cara de la barrena hasta la superficie, por lo que desempeña un rol esencial en el proceso de limpieza del pozo.
- Compensa la presión de fondo de pozo para ayudar a mantener la estabilidad del pozo y prevenir el influjo de fluidos de formación que podrían producir reventones (Ablard *et al.*, 2012).

El fluido de perforación debe ser capaz de poseer propiedades físicas y químicas que le permitan adaptarse a una serie de condiciones para satisfacer las funciones que se le presenten dentro del agujero, ahora son considerados como uno de los factores más importantes para evitar fallas en las operaciones de perforación. La remoción de los recortes del pozo y el control de las presiones de la formación son funciones sumamente importantes (QMAX, 2001).

La selección del fluido de perforación de yacimiento más apropiado no depende solamente de la presión que se tiene cuando se perfora, sino también del tipo de formación a perforar y del método a usar.



4.1.1.2. Composición de los fluidos de perforación.

La composición química de los lodos varía de un pozo a otro, o aún dentro de un mismo pozo. En las operaciones de perforación se pueden utilizar cuatro tipos de lodos: lodos base agua, lodos inhibidos, lodos de bajo contenido de sólidos y lodos base aceite (emulsión inversa).

Lodos base agua. Se les denomina así por los productos químicos orgánicos que se le agregan; estos son los más utilizados y se clasifican de acuerdo con el dispersante usado en su control. Existen también lodos base agua emulsionados, requieren en su preparación del 5 a 10 % del volumen total de lodo, de aceite, diesel o crudo.

Lodos inhibidos. Es un sistema cuya fase acuosa tiene una composición química de alta densidad que tiene la función de no alterar la viscosidad o gelatinosidad (Schlumberger, 1997).

Lodos de bajo contenido en sólidos. Son aquellos en los cuales la cantidad y tipos de sólidos son estrictamente controlados. Estos no deben presentar porcentajes en volumen de sólidos totales por encima de 10 % y la relación de sólidos perforados a bentonita, debe ser menor que 2:1 (McCray, 1982). De la misma forma deben de cumplir con ciertos requisitos de viscosidad, densidad y control de filtración con un contenido mínimo de arcilla.

Lodos base aceite o lodos de emulsión inversa. Contienen agua como fase dispersa y aceite como fase continua, Además de aceites del tipo diésel (lodos con base aceite), incluyen adelgazantes como ligninas y lignosulfatos, sosa cáustica, bisulfato de amonio o de sodio, antiespumante, detergentes, biocidas como formaldehído o fenol clorinado (para evitar proliferación de hongos y bacterias en los equipos), y otros marcadores como bario o radón. Los volúmenes de lodos utilizados varían entre 500 y más de 5,000 m^3 , dependiendo de la profundidad de perforación (Zardan, 2014). Dentro de las aplicaciones que tiene se pueden mencionar, protección de arenas productoras, perforación de lutitas hidrófilas en zonas productoras con altas temperaturas y formaciones solubles (Flores y Romero, 2009).



Ya sea en mar o en tierra los lodos de perforación son la base para una perforación óptima. Sin embargo, el continuo contacto de los recortes de perforación con ellos hace que sea común tener recortes con impregnaciones de aceites o cualquier otro contaminante.

4.1.2. Descripción del proceso de separación del lodo y recortes.

El fluido de perforación es bombeado a través de las bombas de lodo de alta presión que lo extraen de los tanques de superficie y lo envían hacia el fondo del pozo a través de la columna de perforación. El lodo sale de la sarta de perforación a través de las boquillas existentes en la cara de la barrena. La presión de las bombas impulsa el lodo junto con los recortes de la perforación hacia arriba, a través del espacio anular existente entre la columna de perforación y la tubería de revestimiento, para que salga en la superficie a través de una línea de flujo situada por encima del preventor de reventones. Luego, el lodo pasa por un tamiz vibratorio de la zaranda, en donde los recortes de formación son separados del lodo líquido. El lodo cae en las piletas de lodo a través de los filtros antes de ser bombeado nuevamente al pozo como se aprecia en la figura 3.

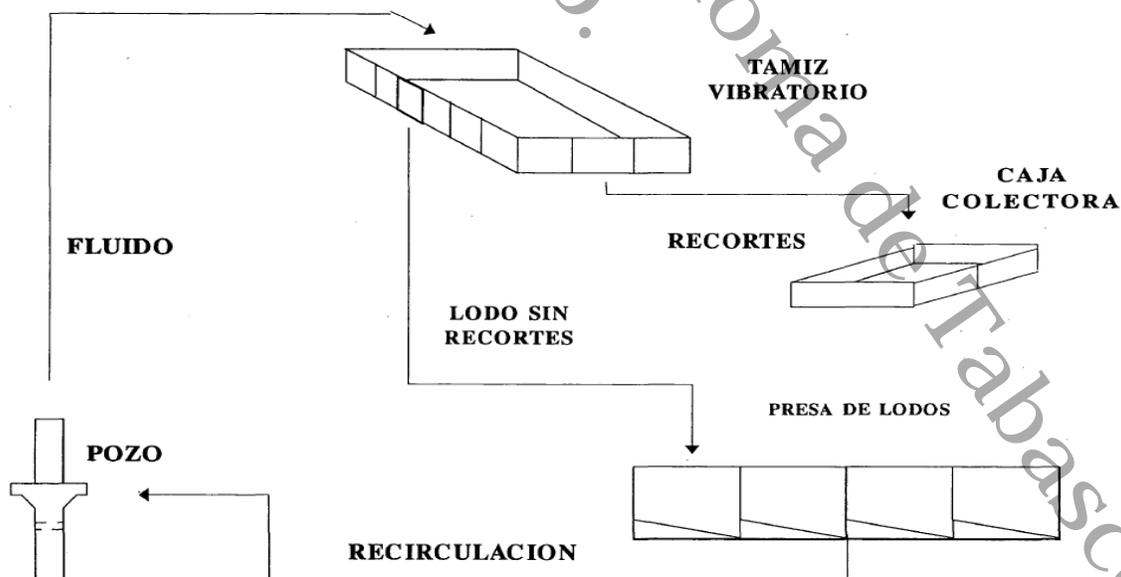


Figura 3. Proceso de separación entre el fluido de perforación y el recorte de perforación (INE, 1995)



En promedio, el tamaño de los recortes de rocas es aproximadamente equivalente al de los granos de café. Su tamaño es controlado en gran medida por el grado de consolidación de la roca, además de su granulometría y su cementación.

El tipo de barrena también desempeña un rol significativo. Las barrenas de conos giratorios con dientes de bisel producen recortes más gruesos que las que poseen botones de carburo. Las barrenas de un compuesto policristalino de diamante (PDC) en las formaciones blandas utilizan habitualmente cortadores grandes, que generan recortes grandes; las formaciones más duras requieren cortadores de PDC más pequeños, que generan recortes de menor tamaño (Ablard *et al.*, 2012).

4.1.3. Reutilización

Existen diferentes alternativas de reutilización para los recortes de perforación, a continuación, se mencionan algunas de ellas.

4.1.3.1. Revestimiento en carreteras

Este residuo puede ser usado como mezcla de revestimiento de carreteras, que posea características de densidad de mezcla y contenido de metales consistentes con las aprobadas para asfalto de carreteras o mezclas. En aplicaciones directas, a cargo del mismo generador en tramos de carreteras públicas o privadas, debe ser en relaciones de cargas que reduzcan la posibilidad de escurrimientos superficiales y apegados a las regulaciones locales. El reglamento que debe de observarse es el referente a mezclas de asfalto y materiales para la construcción de carreteras de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes.

4.1.3.2. Reciclaje

Resulta importante recordar que, a pesar de que el reciclado ayuda a conservar recursos y reduce desechos, existen costos económicos y ambientales asociados con los procesos de recolección y reciclado. Es por ello que solo se debe considerar



el reciclado para el caso de desechos que no pueden ser reducidos ni vueltos a utilizar.

Los desechos de una compañía pueden ser materia prima de otra compañía. Reciclar un desecho significa que se ha utilizado el desecho completo o que "va hacia" el proceso de reciclado. El reciclado puede ser una medida doblemente beneficiosa. La compañía que elimina el desecho ahorra el costo del transporte y disposición del desecho, mientras que el usuario ahorra en los costos de las materias primas.

Esta alternativa involucra la conversión del residuo a material utilizable y a la extracción /recuperación de energía o materiales de valor de estos. El reciclaje ayuda a conservar las riquezas y a reducir los desperdicios, es importante saber que hay gastos económicos y ambientales que están asociados con la recolección de los desperdicios y los procesos de recirculación. Por este motivo, el reciclaje debe ser considerado solamente para desperdicios que no puedan ser reducidos o vueltos a usar en el mismo proceso. Los residuos de estas actividades pueden ser en un momento dado la materia prima a utilizar en otras actividades.

4.1.3.3. Coprocesamiento

Una alternativa para el uso posterior de los recortes de perforación sin tratar o mediante el tratamiento por algunas de las tecnologías aprobadas es el coprocesamiento para la producción de cemento. En el estado de Tabasco se cuenta con una planta productora de cemento que recibe estos tipos de residuos; además, por la distancia la hace atractiva y económica.

4.1.3.4. Disposición final

Existen cuatro procedimientos de disposición final para los recortes de perforación, los cuales son:

- Disposición sobre terreno como material de relleno.



Esta opción requiere de tratamientos previos como; concentración de sólidos/deshidratación, solidificación/estabilización y probablemente de solidificación. En la zona sur se ha llevado a la práctica el tratamiento para su disposición final de 3,009 ton de recortes, mediante el proceso de encapsulamiento, el cual es realizado por conducto de una compañía especializada. Hasta el primer semestre de 1994, se habían tratado mediante este proceso aproximadamente 600 ton. Los recortes encapsulados fueron donados al ayuntamiento de Paraíso, Tabasco, para ser usados como material de relleno, previa liberación por parte de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

- Inyección de recortes.
- Depósito en confinamiento controlado.

La disposición de sólidos, recortes de perforación en confinamiento controlado, constituye una alternativa muchas veces recomendable. Esta forma de disposición es la que se encuentra mejor desarrollada con base en criterios de ingeniería. El confinamiento controlado son instalaciones para el depósito de residuos en forma controlada, clasificada y duradera. Los residuos en la mayoría de los casos requieren previamente de tratamiento fisicoquímico y de incineración (detoxificación, deshidratación, reducción de volumen).

Para no causar efectos adversos al medio ambiente, los confinamientos deben realizarse bajo los siguientes criterios:

- 1) Cuidados a selección del sitio
- 2) Construcción, operación y criterios según lineamientos
- 3) Recubrimiento apropiado
- 4) Cuidados después del recubrimiento
- 5) Monitoreo de agua subterránea y lixiviados, y
- 6) Registro de datos

A un confinamiento no pueden enviarse lodos o recortes de perforación, si estos presentan líquidos libres que puedan separarse de la porción sólida bajo



condiciones normales. Es necesario que los residuos sean previamente: deshidratados, detoxificados y neutralizados, mediante procesos de tratamiento físicos y químicos, cumpliendo además con las limitaciones que regulan la operación de un confinamiento (Méndez *et al.*, 2013).

- Cierre adecuado de las presas durante las actividades de abandono.

En su aplicación deberán tomarse en cuenta, entre otras, las consideraciones siguientes:

- La disposición debe desarrollarse de una manera prudente y responsable.
- El volumen de bombeo de la fase líquida de las presas debe ser controlada para que el líquido no se escurra por lugares que no hayan sido destinados para su eliminación.
- La disposición no debe producir erosión. La tierra utilizada para la eliminación no puede ser tan empinada ni tener tan poca vegetación que no pueda contener el flujo desenfrenado de líquido. El terreno debe ser nivelado.
- No se deben usar aguas superficiales para la eliminación.
- El riesgo de contaminación de corrientes de aguas subterráneas debe ser mínimo. Esto imposibilita la eliminación sobre tierra granular.
- Debe evitarse la tierra de poco espesor como un suelo esquelético sobre un lecho de roca (Méndez *et al.*, 2013).

4.1.4. Tratamientos usados para los recortes de perforación

La selección del tratamiento de los recortes de perforación depende en primera instancia del destino final de la disposición, es decir, se deberá determinar principalmente si el residuo se enviará a tratamiento, a inyección, a destrucción, o a disposición. Una vez elegido el manejo, se debería evaluar la factibilidad y disponibilidad de la tecnología. La tabla 1 presenta de manera genérica las diferentes técnicas existentes para el tratamiento de los recortes de perforación base aceite y sus imitaciones (SEMARNAT, 2012).



Tabla 1. Tratamientos de los recortes de perforación (SEMARNAT, 2012)

TRATAMIENTO	LIMITACIONES
Oxidación química	Ineficaz para algunos hidrocarburos
Incineración	Emisiones al aire, destrucción parcial
Pirólisis	Liberación en el suelo, alto costo
Lavado	Se requiere de suelos permeables
Extracción	Subproductos tóxicos
Desorción térmica	Emisiones al aire
Remediación con hongos	Baja eficiencia y largos tiempos
Biorremediación <i>in situ</i>	Lento debido a la velocidad de degradación bacteriana
Reactor de pulpas (slurry)	Baja eficiencia a baja concentraciones
Inyección de recortes	Disponibilidad de cavidades, estudios y permisos
Micro emulsificación	Muy lento y costoso
Centro ambiental	Capacidad de almacenamiento
Compostaje	Lento y ocupa gran área (land farming)

Por lo general, el área ambiental debe de mantener información detallada de las ventajas y desventajas de cada tipo de tratamiento factible de aplicar, así como de las regulaciones aplicables vigentes, ya que con base en ellos se determinan los riesgos, costos y la forma de eliminar el residuo. Debe tomarse en cuenta que solo después de haber analizado la información anterior será conveniente llevar a cabo una evaluación de la tecnología de tratamiento.

Existen cuatro tipos de tratamientos para residuos, los cuales se describen a continuación:

- **Tratamiento físico.** Procesos en el que mediante concentración y/o cambio de fase se modifican los constituyentes peligrosos a una forma más conveniente para su manejo posterior.



- **Tratamiento químico.** Procesos en donde los constituyentes peligrosos son modificados mediante reacciones químicas. En algunos casos equivale a una neutralización del peligro; en otros casos excepcionales, el residuo podrá seguir siendo peligroso, pero en una forma más apropiada para su posterior manejo.
- **Tratamiento biológico.** Las modificaciones o disminución de la concentración se realizan mediante la acción de bacterias propias del suelo, y se aplica tanto para residuos peligrosos como no peligrosos.
- **Tratamiento térmico.** Proceso en el que se usa alta temperatura para la destrucción de tóxicos, principalmente orgánicos (Méndez *et al.*, 2013).

En los últimos años se han desarrollado técnicas y tecnologías para la recuperación ambiental de sitios degradados por la actividad petrolera. La contaminación afecta las propiedades físicas, químicas y microbiológicas de los suelos, donde se ven afectados retardando el crecimiento de la vegetación. La selección de la mejor tecnología de remediación debe surgir como consecuencia de estudios ambientales y valoración de costos del proyecto. En países en vías de desarrollo las técnicas que emplean equipos especiales encuentran serios problemas de aplicación debido a las limitaciones técnico-económicas, siendo los tratamientos biológicos los más apropiados para aplicar en suelos contaminados con hidrocarburos en estos países por sus ventajas conocidas, pero también se describen tratamientos físicos, químicos y térmicos como alternativas ante situaciones donde no se podrían aplicar los tratamientos biológicos.

El término «tecnología de tratamiento» implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (EPA 2001). Las tecnologías de remediación representan una alternativa a la disposición de los desechos peligrosos que no han sido tratados, sus posibilidades de éxito dependen



de las condiciones específicas de un sitio, debido a que éstas pueden variar ampliamente de un sitio a otro. Dentro de estas tecnologías usadas para remediar suelos contaminados por recortes de perforación encontramos las extracciones de hidrocarburos por métodos de extracción sólido-líquido (Zardan, 2014).

Los métodos de extracción sólido-líquido tradicionales requieren altos tiempos de residencia y grandes cantidades de solvente. Estos métodos se basan en la selección del solvente asociado con el uso de calor y/o agitación e incluyen el soxhlet, la hidrodestilación y maceración mezclada con agua, alcohol o grasa caliente. El soxhlet es una técnica estándar y la principal referencia para evaluar el rendimiento de otros métodos de extracción sólido – líquido (Luque y García, 1998). Desde hace tiempo se han venido desarrollando varias técnicas nuevas para la extracción de solutos de matrices sólidas, entre ellas se tiene: la extracción asistida con ultrasonido (Vinatoru, 2001), la extracción asistida con microondas, la extracción con solvente acelerado (Kaufmann y Christen, 2002; Smith, 2002), y la extracción con fluidos supercríticos (Brunner, 2005; Rozzi y Singh, 2002), con el objeto de acortar el tiempo de extracción, disminuir el consumo de solvente, aumentar el rendimiento de extracción y mejorar la calidad del extracto. Siendo esta última una técnica innovadora y recientemente aplicada para suelos contaminados, de la cual hablaremos más a detalle a continuación.

4.2. Extracción con fluidos supercríticos

Es una operación unitaria que aprovecha el poder disolvente de fluidos a temperaturas y presiones por encima de sus valores críticos.

Un fluido supercrítico se puede definir como una sustancia pura, que está sometida a condiciones de presión y temperatura por encima del punto crítico, siendo éste el punto designado por una temperatura crítica (T_c) y una presión crítica (P_c), por encima del cual no puede haber una licuefacción al elevar la presión o vaporización al aumentar la temperatura. La figura 4 representa un diagrama de fases donde se destaca la existencia de la región supercrítica sobre el punto crítico. El punto crítico



es característico de cada sustancia. La tabla 2 muestra la temperatura y presión crítica de los solventes más utilizados. La densidad en el punto crítico se denomina densidad crítica (P_c) (Ruiz, 1996).

Tabla 2. Propiedades de solventes supercríticos comúnmente utilizados (Paz, 2001)

FLUIDO	PRESIÓN (Mpa)	TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD (g/cm ³)
Dióxido de carbono	7.38	31.1	0.468
Etano	4.88	32.2	0.203
Etileno	5.04	9.3	0.200
Propano	4.25	96.7	0.220
Propileno	4.62	91.9	0.230
Benceno	4.89	289.0	0.302
Tolueno	4.11	318.6	0.290
Clorotrifluorometano	3.92	28.9	0.580
Triclorofluorometano	4.41	196.6	0.554
Óxido nítrico	7.10	36.5	0.570
Amoniaco	11.28	132.5	0.240
Agua	22.05	374.2	0.272

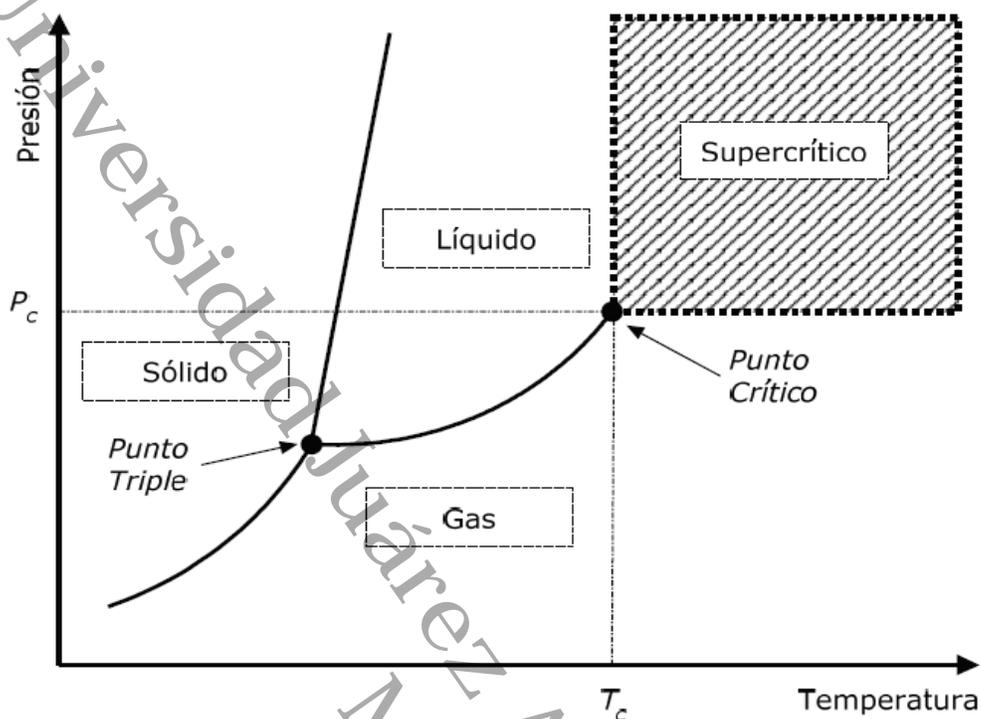
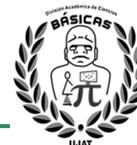


Figura 4. Diagrama presión-temperatura para una sustancia pura. T_c : temperatura crítica. P_c ; presión crítica (Tita *et al.*, 2010)

En este diagrama de equilibrio de fases se puede observar que no hay línea alguna que delimite la zona del estado supercrítico. Si se calienta una mezcla líquido-vapor a volumen constante, la densidad del líquido disminuye, y la del gas aumenta hasta que en el punto crítico ellas se vuelven iguales y el menisco o interfase que las separa desaparece; la región que aparece por arriba del punto crítico se le denomina región supercrítica.

4.2.1. Propiedades de los fluidos supercríticos

1. Poseen alto coeficiente de difusión y viscosidad más baja que los líquidos.
2. Ausencia de tensión superficial, la cual aumenta la operación de extracción dada la rápida penetración de estos al interior de los poros de la matriz heterogénea.



3. La selectividad durante la extracción puede ser manipulada a través de la variación de las condiciones de operación, es decir, al variar la temperatura y presión de extracción se ve afectada la solubilidad de los componentes de la matriz en el fluido supercrítico, proporcionándole selectividad al proceso.
4. La extracción con fluidos supercríticos no deja residuos químicos.
5. La extracción con CO_2 supercrítico permite su fácil recuperación por procesos de reciclaje (Velasco *et al.*, 2007). El CO_2 supercrítico también ha sido usado en innumerables aplicaciones industriales que incluyen diferentes campos como: alimentos, agricultura, acuicultura, pesticidas, procesos microbianos, petroquímica y farmacéutica (Brunner, 2005; Sánchez *et al.*, 2005; Tonthubthimthong *et al.*, 2001; Vagi *et al.*, 2005). La figura 5 resume las propiedades básicas y de mayor utilidad de los fluidos supercríticos.

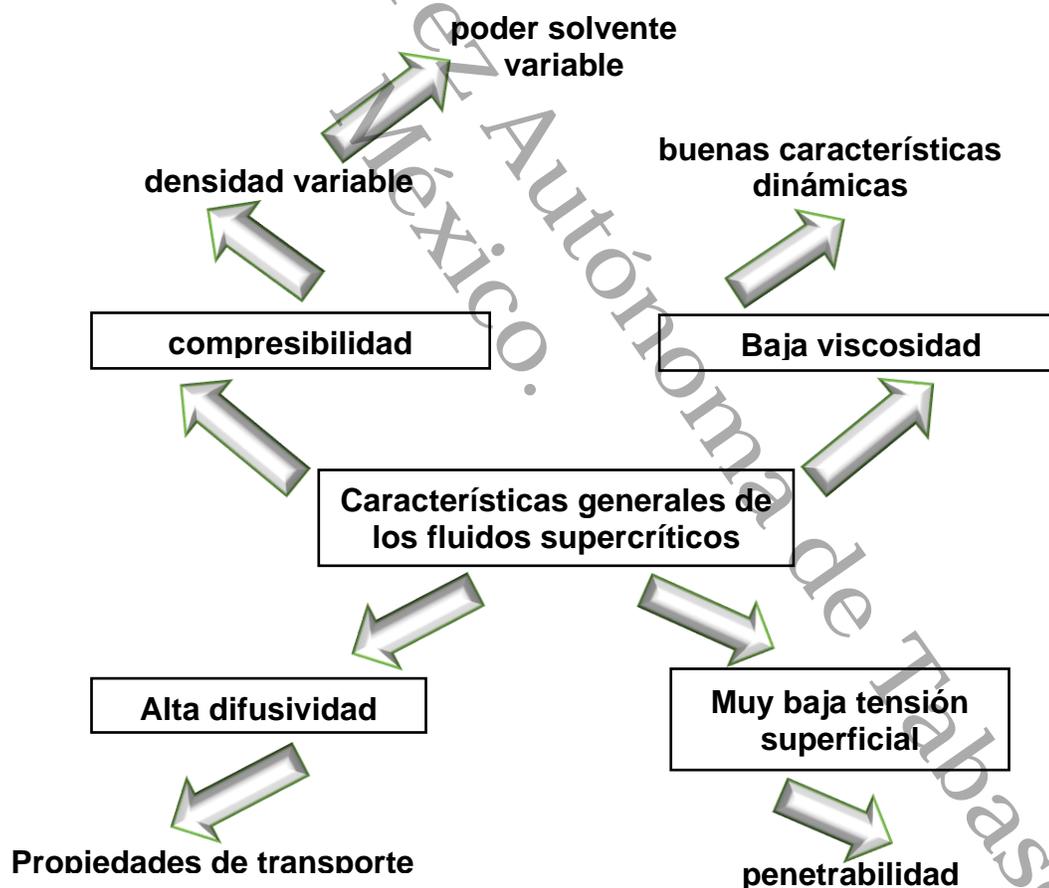


Figura 5. Características principales de los fluidos supercríticos (Ruíz, 1996)



Un fluido supercrítico tiene propiedades intermedias entre un líquido y un gas. En la tabla 3 se muestran las principales características de los fluidos supercríticos.

Tabla 3. Propiedades especiales de los fluidos supercríticos (Yépez, 2010)

PROPIEDAD	GAS	F.S.	LÍQUIDO
Densidad (g/cm^3)	0.001	0.3	1.0
Viscosidad ($g/cm \cdot s$)	0.02	0.1	1.0
Coefficiente de difusión	0.1	0.001	0.00005

En la tabla 4 se muestran las propiedades fisicoquímicas que posee el CO_2 supercrítico (Ruíz, 1996).

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de los gases y los líquidos en comparación con las del dióxido de carbono supercrítico (Ruíz, 1996)

	Densidad (g/mL)	Viscosidad ($g/cm \cdot s$)	Coefficiente de difusión (cm^2/s)
Gases	$(0.1-2) \cdot 10^{-3}$	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	0.1-0.4
CO_2 supercrítico T_c, P_c	0.47	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
$T_c, 6P_c$	1.0	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Líquidos	0.6-1.6	$(0.2-3) \cdot 10^{-2}$	$(0.2-2) \cdot 10^{-5}$

La densidad del fluido supercrítico es de 100 a 1000 veces mayor que la de un gas, y comparable a la de un líquido. En consecuencia, las interacciones moleculares pueden ser fuertes permitiendo acortar las distancias intermoleculares (Knowles y col., 1988). Como resultado, las propiedades de solvatación son similares a las de los líquidos, pero con viscosidades significativamente más bajas y coeficientes de difusión más altos. Al ser de 10 a 100 veces más bajos los valores de viscosidad y de 10 a 100 veces más altos los coeficientes de difusión respecto a los de los líquidos hacen que la transferencia de masa de solutos en extracciones con fluidos



supercríticos sea significativamente más alta que la de extracciones con líquidos (Schneider, 1978).

Hay que resaltar que la variación de la densidad no es lineal respecto a la variación de temperaturas y presiones sobre el punto crítico. En puntos cercanos al crítico pequeñas variaciones de la presión a temperatura constante proporcionan grandes variaciones de la densidad. A presiones distantes de la crítica el aumento de la densidad no es tan acusado (Ruíz, 1996).

4.2.2. Clasificación de los fluidos supercríticos

- a) De baja temperatura crítica. Se utilizan para productos naturales, para la industria alimentaria, farmacéutica, en general para compuestos de bajo y mediano peso molecular. Ejemplos dióxido de carbono, etileno, propano.
- b) De alta temperatura crítica. Se aplican en la recuperación y tratamiento y/o procesamiento de carbón, petróleo y derivados. Ejemplos hexano, metanol, tolueno, etc. (Calderón, 2012).

4.2.3. Tipos de extracción con fluidos supercríticos

Hay dos formas de realizar una extracción con fluido supercrítico:

- A presión controlada. El disolvente comprimido a una determinada presión disuelve el soluto en un recipiente de extracción. Luego la solución es expandida en la etapa de separación para precipitar el extracto, y finalmente el disolvente es recomprimido para ser reciclado.
- A temperatura controlada. Se diferencia del anterior en la etapa de separación ya que en este caso el extracto es precipitado calentando la solución para disminuir la densidad del disolvente. La densidad se aumenta luego para reciclar



mediante un enfriamiento isobárico. Este proceso es altamente eficiente energéticamente debido a que el calor se transfiere directamente entre las etapas de calentamiento y enfriamiento, y en la proximidad de condiciones isobáricas minimiza la energía de compresión. Entonces una vez finalizada la etapa de extracción deberá realizarse la separación del disolvente. En la región supercrítica ocurre lo que se denomina condensación retrógrada, en donde un vapor supercrítico puede condensar al disminuir la presión, y un líquido puede dar burbujas (gas) al ser comprimido, en este caso ocurre una evaporación retrógrada. Todo esto genera inmiscibilidad entre las sustancias, que es lo que finalmente se aprovecha para contrarrestar la formación de azeótropos, y permite separar adecuadamente el disolvente del extracto (Calderón, 2012).

4.2.4. Ventajas e inconvenientes de la técnica de SFE

En comparación con otros tipos de extracción, las principales ventajas de utilizar fluidos supercríticos son (Ruíz, 1996):

1. menores tiempos de extracción,
2. uso, generalmente, de un fluido no tóxico, no inflamable o no corrosivo,
3. extracción a temperaturas sin afectación de compuestos termolábiles,
4. fácil separación de los solutos del fluido supercrítico. Esto no es posible en las extracciones convencionales en muchos casos, lo que crea contaminaciones indeseables del producto,
5. alta pureza del solvente,
6. posibilidad de realizar fraccionamientos,
7. posibilidad de seleccionar el tipo de extracción eligiendo la polaridad del fluido, su densidad y la utilización o no de modificadores,
8. bajo coste del solvente.

Las ventajas de la extracción con fluidos supercríticos provienen de las propiedades antes comentadas y de la compresibilidad. Estas propiedades incrementan el poder como disolvente de un fluido supercrítico y le proporciona mayor poder penetrante



en el material a extraer. Entonces los disolventes supercríticos son superiores a los líquidos en cuanto a la capacidad de penetrar en los microporos de una estructura sólida y son superiores a los gases en cuanto a su difusión. Cumplen un amplio rango de temperatura crítica, tamaño molecular y polaridad. Este proceso extractivo conjuga las ventajas de la destilación y de la extracción con líquidos, superando a cada una de ellas, ya que permite lograr una determinada selectividad controlada en el proceso extractivo, la cual es muy sensible a las variaciones de presión y temperatura del solvente elegido; el extracto queda virtualmente libre de solvente residual; los fluidos supercríticos pueden usarse para vaporizar sustancias no volátiles y termolábiles a temperaturas moderadas; se reduce el requerimiento energético en comparación con la destilación; la baja viscosidad y la alta difusividad proporcionan ventajas sobre las velocidades de transporte del disolvente; el extracto puede ser fraccionado en numerosos componentes aún si ellos tienen volatilidades semejantes. Leves cambios en la temperatura y la presión en la zona crítica provocan grandes cambios en la densidad del disolvente y de este modo en su poder disolvente (Calderón, 2012).

De acuerdo con Ruíz, (1996) se establece que la elección de un fluido supercrítico depende de:

- a.- la polaridad del soluto,
- b. - poder solvente y selectividad requeridos,
- c.- estabilidad térmica del compuesto a extraer a la temperatura de operación,
- d.- limitaciones instrumentales, que se asocian a la presión crítica de algunos fluidos,
- e.- toxicidad del fluido supercrítico.

Se ha estudiado una gran variedad de fluidos supercríticos para la extracción que cubre un amplio rango de temperatura y presión críticas, pesos moleculares y polaridad (Hoyer, 1985). El dióxido de carbono es el más usado por tener una presión crítica moderada (7,2 MPa) y baja temperatura crítica (31 °C), siendo de elección para la extracción de compuestos termolábiles. Sin embargo, el CO_2



también tiene sus limitaciones, sobre todo para la extracción de compuestos polares. La tabla 5 lista una serie de fluidos supercríticos usuales con sus ventajas e inconvenientes (Ruíz, 1996).

Tabla 5. Ventajas y desventajas de los fluidos supercríticos más comúnmente utilizados

Propiedades	Inorgánicos				Orgánicos		
	CO ₂	NH ₃	H ₂ O*	N ₂ O	CFCs	HC	Alcoholes
Toxicidad	V	D	V		V	V	D
Inflamabilidad	V	D	V		V	D	D
Coste	V	D	V		V	V	D
Reactividad	V	D	D	D	V	V	D
Facilidad de alcanzar condiciones supercríticas	V	D	D	V	V	V	D
Agresividad medioambiental	V		V		D		
Gas en condiciones ambientales	V		D	V	V	V	D
Compatibilidad con detectores	V					D	
Polaridad	D	V		V	V	D	V

*En la práctica no se usa como fluido supercrítico.

CFCs: clorofluorocarbonos; HC: hidrocarburos.

V: ventajas; D: desventaja.



4.2.5. Utilización de fluidos supercríticos para el tratamiento de contaminantes del suelo y sedimentos

El creciente aumento de residuos industriales y las malas prácticas con frecuencia inadecuadas para tratar los residuos y suelos contaminados con materiales peligrosos constituyen una amenaza para la salud pública y el medio ambiente.

Los suelos y sedimentos contaminados con compuestos orgánicos volátiles y compuestos orgánicos como hidrocarburo, pesticidas, dioxinas, furanos, etc. siguen siendo de gran preocupación. En la actualidad existen pocas tecnologías para el tratamiento de distintos tipos de suelo y sedimentos contaminados por gran cantidad de compuestos químicos que se encuentran en alta concentración. Las técnicas convencionales tales como la desorción térmica, incineración y extracción con disolvente son bastante costosas y poseen riesgos de daño colateral al aire y contaminación residual.

La tecnología de extracción con fluidos supercríticos de suelos y sedimentos se ha basado en los estudios de extracción de compuestos orgánicos de matrices sólidas. Los primeros trabajos en la parte ambiental con fluidos supercríticos fueron encaminados a la utilización de CO_2 supercrítico como medio de extracción de diversos contaminantes (Fernández & Fernandez, 1997).

La limpieza de suelos y sedimentos mediante procesos de extracción supercrítica es una técnica disponible gracias en gran parte a estudios realizados por Akgerman (1997), quien realizó estudios sobre el equilibrio y los parámetros cinéticos de extracción supercrítica de contaminantes de los suelos.

“La extracción de contaminantes en suelos con fluidos supercríticos es un área con amplio potencial, ya desde hace algunos años han sido publicadas investigaciones enfocadas al uso de los fluidos supercríticos para eliminar contaminantes. El proceso de extracción con fluidos supercríticos es sencillo. De acuerdo con Brett

(2002) en la eliminación de contaminantes de un suelo por FS, el fluido a condiciones supercríticas es puesto en contacto con el suelo contaminado, donde fluye a través de las partículas; los contaminantes (solutos) se encuentran adsorbidos en las partículas del suelo. El FS interactúa con el soluto disolviéndolo y removiéndolo de las partículas de suelo. El disolvente supercrítico con el soluto es dirigido, por un gradiente de presión hacia otra sección, donde las condiciones de presión y temperatura generan un cambio del disolvente a un estado gaseoso. En esta etapa el soluto pierde solubilidad en el disolvente y entonces este puede ser recuperado. El disolvente en estado gaseoso, de acuerdo con el diseño del sistema de extracción, puede ser liberado o recuperado para una nueva etapa de extracción". En la figura 6 se esquematiza un proceso de extracción con fluidos supercríticos a una matriz sólida (Campoverde, 2012).

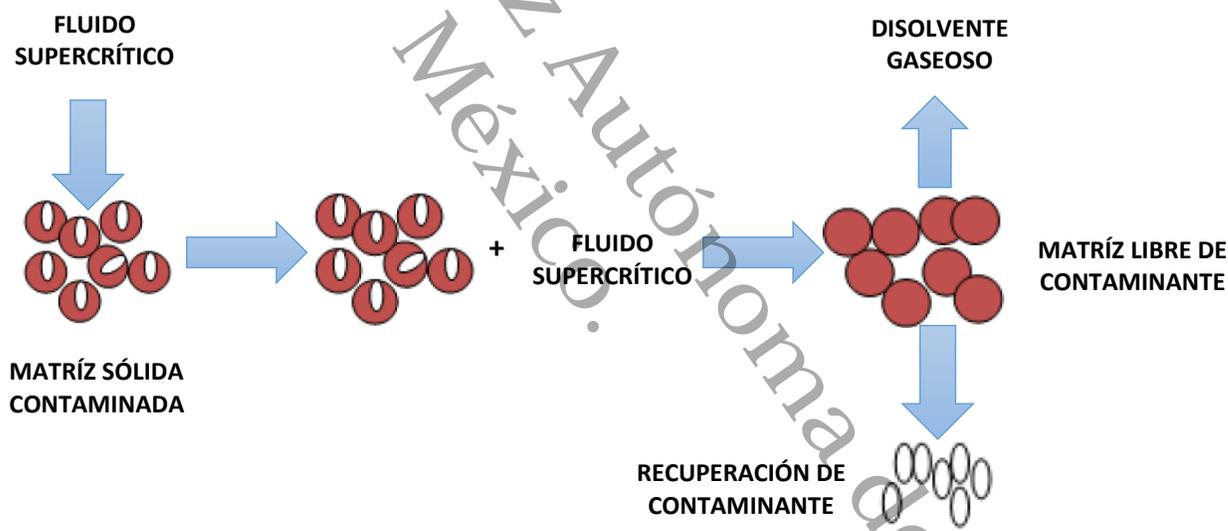


Figura 6. Proceso de extracción de hidrocarburos de una matriz sólida (Campoverde, 2012)

4.2.6. Descripción del proceso supercrítico

El equipo de extracción consta básicamente de 3 secciones: una de alimentación que envía el compuesto a ser utilizado como solvente a una presión adecuada hacia



la segunda sección denominada de extracción donde una vez que alcanza condiciones de fluido supercrítico entra en contacto con el material a extraer y con base en sus propiedades separa el contaminante del residuo; este fluido supercrítico pasa a la tercera sección denominada de recuperación que consta básicamente de una celda donde se deposita el contaminante extraído y el fluido alcanza presiones cercanas a la atmosférica separándose en forma de gas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



V. METODOLOGÍA

5.1. Obtención de la muestra

Las muestras de recortes de perforación fueron proporcionadas por una compañía dedicada a brindar soluciones ambientales para la industria petrolera, ubicada en la R/A Anacleto Canabal, con las siguientes coordenadas 18°00'06.0" N, 92°59'19.7" W, 18.001671, -92.988795 UTM Z15, X=501186.1794987731, Y=1990370.4507696717; donde son almacenados los recortes de perforación provenientes de diferentes pozos, la muestra proporcionada proviene de pozos petroleros marinos del Golfo de México.

5.2. Caracterización de recortes de perforación

Se realizó una caracterización del recorte de perforación para conocer sus características fisicoquímicas en el que determinamos los siguientes parámetros:

5.2.1. Determinación de la granulometría

La granulometría se determinó por el método estándar de ensayo para análisis por tamizado de agregados fino y grueso ASTM C 136-01. La muestra seca, de masa conocida, es separada a través de una serie de tamices de aberturas progresivamente menor (figura 7) para determinar la distribución del tamaño de las partículas.



Figura 7. Tamizador mecánico utilizado para determinar la granulometría



5.2.2. Textura

La determinación de textura se realizó bajo la NOM-021-SEMARNAT-2000 con el método del Bouyoucos, en éste la cantidad de partícula en suspensión es determinada usando el hidrómetro para medir la densidad de la suspensión. El tiempo de lectura fue de 40 segundos para la separación de partículas mayores de 0.05 mm (arena) y de 2 horas para partículas de diámetro mayores de 0.002 mm (limo y arcilla). Estos límites han sido establecidos por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos y se han usado para construir el triángulo de texturas.

5.2.3. Medición del pH

La determinación del pH del recorte de perforación medido en agua se realizó de acuerdo con el método AS-02, apartado 7.1.2 de la norma NOM-021-SEMARNAT-2000. La evaluación electrométrica del pH se basa en la determinación de la actividad del ion H^{+1} mediante el uso de un electrodo cuya membrana es sensitiva al H^{+1} . El pH se mide potenciométricamente en la suspensión sobrenadante de una mezcla de relación recorte: agua 1:2, como se muestra en la figura 8.



Figura 8. Medición del pH con un pHmetro digital

5.2.4. Conductividad eléctrica

Se realizó la medición de la conductividad eléctrica en el extracto de saturación (obtenido a través del método AS 16 de la NOM-021-SEMARNAT-2000) del recorte

de perforación por medición electrolytica y una celda de conductividad como sensor a través del método AS-18, de la misma norma; en la figura 9 se muestra tal procedimiento. La conductividad eléctrica es la propiedad de un material que le permite conducir el flujo de la electricidad, es uno de los índices más difundidos para evaluar la concentración salina del suelo a nivel de laboratorio.



Figura 9. Determinación de la conductividad eléctrica utilizando un conductímetro

5.2.5. Humedad.

Se determinó la humedad, usando el Método AS-05 descrito en la NOM-021-SEMARNAT-2000. El método se basa en la determinación de la cantidad de agua expresada en gramos que contiene una muestra. Esta masa de agua se referencia de la masa de recorte de perforación seco de la muestra (figura 10). La determinación de la masa de agua se realiza por la diferencia en peso entre la masa del recorte húmedo y la masa del recorte seco. Se considera como recorte seco aquel secado a la estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta obtener un peso constante.



Figura 10. Muestras tomadas para la determinación de humedad



5.2.6. Temperatura

La temperatura se midió utilizando un termómetro de -20 a 150 °C, de la marca Hanna; modelo HI 9813-6.

5.2.7. Densidad aparente

La densidad aparente de la muestra fue calculada a partir del conocimiento de dos parámetros: la masa del recorte y el volumen total, es decir el volumen de los sólidos y el volumen ocupado por el espacio poroso. Este parámetro se analizó por el método de la probeta (NOM-021-SEMARNAT-2000), propuesto por Aguilera (1989), en el que se utilizó una probeta de 10 mL a la que se le agregó suelo triturado y tamizado hasta el aforo y se golpeó 10 veces sobre una franela, el volumen desplazado por la compactación se corrige agregando más suelo hasta el aforo para luego pesar la probeta con el suelo.

5.2.8. Determinación de la densidad real

La densidad real de la muestra de recorte fue calculada a partir del conocimiento de dos parámetros: la masa del recorte y el volumen de una cierta cantidad del recorte. La masa es determinada pesando directamente el recorte y el volumen de manera indirecta por el cálculo de la masa y la densidad del agua (o cualquier otro fluido) desplazado por la muestra de suelo. Para ello pesamos 2 g de muestra, y agregamos a una probeta de 10 mL. En otra probeta de la misma capacidad se agrega agua hasta aforar, se toma agua de esta probeta y se agrega a la probeta que contiene la muestra de recorte y se llena hasta llegar al aforo de la probeta. Se dejar reposar durante 10 minutos de tal manera que la muestra absorba el agua entre sus poros, posteriormente se vuelve a aforar con agua. El sobrante de la probeta con agua es el fluido desplazado por la muestra de recorte, lo cual representa el volumen que ocupan los 2 gr de muestra utilizados en mL.

5.2.9. Hidrocarburos totales del petróleo (HTP's)

Los HTP's son una mezcla de productos químicos compuestos principalmente de hidrógeno y carbono, llamados hidrocarburos, están formados por cadenas de carbonos lineales y ramificados que van de C6 a C30 aproximadamente, BTEX (benceno, tolueno, xileno), aromáticos polinucleares (USEPA, 2005). Los hidrocarburos totales del petróleo se determinaron gravimétricamente a partir del extracto obtenido por sonicación con n-hexano de la muestra de recorte cribada y secada con Na_2SO_4 anhidro.

a) Hidrocarburos de la fracción pesada

El análisis de hidrocarburos de la fracción pesada (HCFP) cubre pesos moleculares mayores a C18; éste se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la norma oficial mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, los métodos de referencia son el EPA 9071B para la extracción de los HCFP del suelo con n-hexano y su purificación y determinación gravimétrica por el método EPA 1664A. La determinación cuantitativa se realizó gravimétricamente a partir del extracto obtenido por sonicación con n-hexano de la muestra de recorte cribada y secada con Na_2SO_4 anhidro (figura 11) y procesada con sílica gel estandarizada en una proporción de 30 gramos por cada gramo de material extraído, según se refiere en el método EPA 1664A.



Figura 11. Equipo para baño ultrasónico



b) Hidrocarburos de la fracción media

La determinación cuantitativa de la fracción media se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma mexicana NMX-AA-145-SCFI-2008, por CG/DIF, obteniendo como resultado un perfil de picos cuya separación está básicamente en función de los pesos moleculares de los hidrocarburos presentes. Para el análisis fue necesario extraer previamente los hidrocarburos que están presentes en la muestra de recorte homogeneizada y cribada, mediante la técnica de extracción por sonicación; la cantidad de muestra seleccionada, previamente seca con sulfato de sodio anhidro, se somete a sonicación en presencia de cloruro de metileno o una mezcla de cloruro de metileno: acetona en relación 1:1 (v/v), o bien, acetona/hexano (1:1) de una a tres veces, según el contenido de hidrocarburos, el extracto se separó del recorte por filtración, posteriormente fue concentrado a 2 mL como se puede observar en la figura 12, para su posterior análisis.



Figura 12. Kuderna Danish utilizado para concentrar la muestra

5.2.10. Determinación de elementos en % masa

Se realizó un análisis cualitativo y semicuantitativo en porcentaje de masa de los elementos presentes (metales y no metales) en los recortes de perforación. Las muestras de recortes de perforación se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta



conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6010LA (figura 13) a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a distintos aumentos. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el software InTouchScope™.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido

5.2.11. Conteo de células viables

Se realizó un estudio microbiológico para determinar unidades formadoras de colonias (UFC) de bacterias y hongos presentes en la muestra de recorte de perforación por el método de placa en diluciones seriadas, (Madigan *et al.*, 2012). En la figura 14 se muestra las UFC expresadas siguiendo el método mencionado.

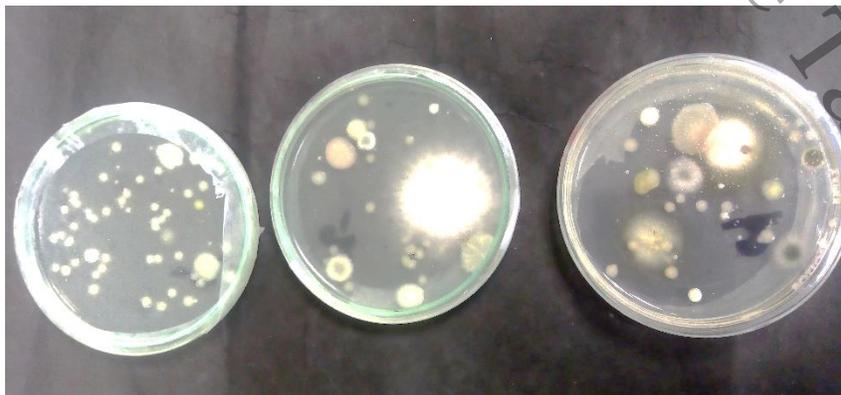


Figura 14. Unidades formadoras de colonias de bacterias y hongos

5.3. Extracción supercrítica

El desarrollo experimental del proceso de extracción supercrítica del hidrocarburo impregnado en recortes de perforación se realizó en un equipo a escala laboratorio de la firma Supercritical Fluid Technologies modelo SFT 150. El extractor consiste en una cámara de acero de 100 mL de capacidad con un filtro de 0.062 in en ambos extremos para evitar pérdidas de muestra.

En el proceso de extracción supercrítica el dióxido de carbono se introduce en el extractor mediante una bomba (figura 15). La presión en el extractor es controlada manualmente siendo la máxima 10,000 psi y tiene una precisión de ± 1 psi, mientras que la precisión para la temperatura es de ± 0.5 °C, la temperatura desplegada en la pantalla del panel de control es la temperatura del interior del vaso extractor, el cual es calentado por bandas de calentamiento que necesitan como máximo 2000 watts de potencia y pueden aumentar la temperatura de la cámara desde la ambiente hasta 200 °C en un tiempo aproximado a 5 minutos. La regulación del caudal se realiza utilizando una válvula restrictora, la cual provee control preciso del flujo, esencial para obtener resultados altamente reproducibles corrida a corrida.

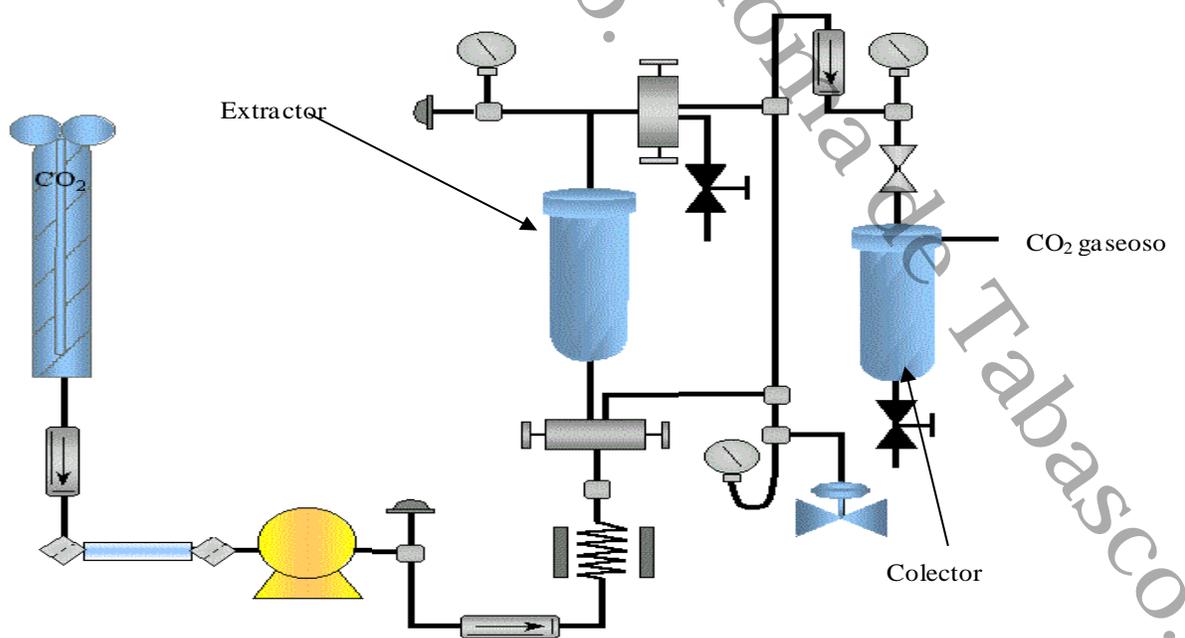


Figura 15. Proceso de extracción supercrítica



5.3.1. Condiciones de operación

Para realizar el proceso de extracción se establecieron los siguientes parámetros:

Tiempo: 10 minutos de extracción estática y 40 minutos de extracción dinámica.

La presión y la temperatura fueron evaluadas a diferentes combinaciones (tabla 6) con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de la extracción:

Tabla 6. Condiciones de operación

Presión (psi)	Temperatura (°C)	Repeticiones
6000	60	3
3000	60	3
4500	52	3
6622	80	3
2380	80	3
4500	80	3
4500	109	3
3000	100	3
6000	100	3

El flujo de dióxido de carbono para la extracción dinámica se estableció de 10 en el indicador de flujo del equipo de extracción, sin embargo, como no se conocía la cantidad en unidades se midió gravimétricamente en el cual se obtuvo como resultado un flujo másico de 41.834 mg/s.

Muestra: se utilizaron 15 gramos de recorte de perforación para cada extracción.

5.3.2. Recuperación del hidrocarburo impregnado

Para la recuperación del hidrocarburo impregnado en los recortes de perforación con dióxido de carbono supercrítico se siguió el procedimiento que se muestra a continuación:



1. Encender el compresor de aire seco. El compresor entrará en función inmediatamente y será necesario verificar que el aire esté seco, esta verificación se realiza en el tablero inferior del equipo, cuando la aguja se encuentra en la zona verde muestra un buen funcionamiento del secador. También deben verificarse los filtros de limpieza del aire, estos operan correctamente cuando la aguja se encuentra en la zona verde, todo esto se verifica antes de abrir la válvula de alimentación lo cual se hace lentamente.

2. Abrir el paso del tanque de CO_2 . La válvula indica el sentido de apertura, esta se debe realizar suave y lentamente.

3. Encendido del extractor SFT-150. Para encender el equipo se debe presionar el botón ON/OFF, en la posición ON, y se debe esperar 30 minutos para que entre en función el sistema de enfriamiento que tiene la tarea de controlar la temperatura del CO_2 , transcurrido este tiempo se procede a abrir las válvulas de la tubería para el paso del CO_2 y aire seco. Para iniciar la extracción, dentro de la celda se colocan las muestras, una vez colocada se abren las válvulas de paso del CO_2 y del aire seco lentamente permitiendo que estos fluidos entren a la cámara de extracción, debe verificarse que no haya fugas de CO_2 en el extractor. Posteriormente se establecen las condiciones de operación del sistema, para ello se recomienda establecer en primera instancia la presión, esto se realiza con el regulador de presión de la celda, el regulador se gira lentamente en el sentido de las manecillas del reloj. Una vez establecida la presión será necesario ajustar a la temperatura deseada, ésta se establece en el controlador oprimiendo una vez el botón SEL y moviendo los botones \wedge y \vee hacia arriba o abajo, respectivamente.

La extracción consiste en dos fases; la fase estática consiste en dejar reposar el CO_2 dentro de la celda del extractor para que éste penetre en la muestra, a las condiciones establecidas por un determinado tiempo (para este caso el tiempo fue de 10 minutos), después de este tiempo de remojo se cambió a la fase dinámica en la cual se abren las válvulas de paso del CO_2 manteniendo el flujo deseado por un



determinado tiempo (el cual fue de 40 minutos) durante este tiempo se recolecta el extracto obtenido. Al pasar este tiempo se procede a despresurizar el equipo para ello se cierran las válvulas de entrada de CO_2 y aire, manteniendo abierta la válvula de salida, se deja descomprimir la cámara al permitir un flujo de salida constante, este flujo de salida durante la despresurización es superior al flujo fijado para el tiempo normal de extracción, esto para acelerar el proceso de despresurización.

El fluido pierde sus condiciones supercríticas cuando pasa desde la cámara de extracción al vial de recolección lo que permite la transferencia del aceite al vial, siendo el dióxido de carbono convertido en gas y enviado a la atmósfera. Para conocer la cantidad de extracto recuperado se pesa el vial antes y después del proceso de extracción. Así, por diferencia de masas se calcula la masa correspondiente al aceite extraído.

4. Apagado del equipo. Una vez terminada la operación del equipo, se verifica que todas las válvulas de paso de CO_2 y aire seco estén debidamente cerradas y se oprime el botón ON/OFF, quedando en la posición OFF, después solo se desconecta el equipo. Se apaga así mismo el compresor y por último se cierra la válvula de paso del tanque de CO_2 .

5.3.3. Determinación de los hidrocarburos de la fracción pesada

De acuerdo con la norma NMX-AA-134-SCFI-2006 se consideran hidrocarburos fracción pesada a los materiales extraíbles (ME) y tratados con sílica gel.

El material extraíble se concentra, seca y pesa; para posteriormente ser tratado con sílica gel estandarizada para la separación de compuestos polares y determinación gravimétrica.

Debido a que la capacidad de la sílica gel no se conoce para todas las sustancias, se asume que 3 g normalmente adsorberán 100 mg de todos los materiales. Por lo que todas las muestras que contienen hasta 1000 mg de ME en la alícuota analizada, necesitarán un máximo de 30 g de sílica gel. La cantidad que puede ser utilizada para la adsorción en este procedimiento de material extraíble tratado con



sílica gel se limita a 30 g debido a posibles impurezas extraíbles en la sílica. Si la cantidad de ME en la muestra es mayor a 1000 mg, diluir el extracto conforme a los numerales 11.7.1 al 11.7.4 de la presente norma.

5.3.4. Determinación de hidrocarburos de la fracción media

Se determinarán los componentes presentes pertenecientes a la fracción media en el hidrocarburo extraído a través de un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. La cromatografía de gases es un método fisicoquímico de separación de los componentes presentes en una mezcla que se basa en la separación por partición de un soluto entre una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria sostenida sobre un soporte sólido. Esta técnica es adecuada para separar componentes que son volátiles sin descomposición aplicando normalmente temperaturas que van de la ambiental a los 300 °C, proporciona una gran cantidad de datos originados al determinar distintos compuestos sobre diferentes muestras (Schomburg, 1990).

Para la cromatografía se utilizó un cromatógrafo de gases marca shimadzu, con columna capilar (5 %-fenil-95 % dimetilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μ m de espesor de película. El detector de ionización de flama opera con una mezcla de hidrógeno-aire y puede alcanzar temperaturas de hasta 450 °C.

Gas acarreador: Nitrógeno, con un flujo de 1.5 mL/min.

Programa de temperatura: Inicialmente el horno se mantuvo a 80 °C por 3 minutos, seguido por un incremento a razón de 12 °C/min hasta alcanzar 275 °C (esta temperatura se mantuvo por 12 minutos). La temperatura del inyector fue de 280 °C y la temperatura del detector fue 300 °C.

Volumen de inyección: 1 μ L

Split ratio: 20:1



5.4. Caracterización fisicoquímica final del recorte de perforación

Se caracterizó el recorte de perforación después de realizarle la extracción con dióxido de carbono supercrítico a las diferentes condiciones de presión y temperatura. Para ello se analizaron los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, temperatura, densidad real, densidad aparente, análisis elemental, humedad, células viables, hidrocarburos totales del petróleo, hidrocarburos de la fracción pesada, media y ligera. Lo anterior siguiendo el procedimiento descrito en la caracterización inicial (apartado 5.2) para cada parámetro, evaluados a las diferentes condiciones de extracción, para verificar los cambios en las propiedades iniciales y finales del recorte de perforación después del proceso de extracción supercrítica.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. Caracterización inicial de la muestra de recortes de perforación

De acuerdo con los resultados de la caracterización realizada a la muestra de recortes de perforación (tabla 7) se observa que en granulometría se compone principalmente por arenas medias de acuerdo con lo establecido en el método estándar de ensayo para análisis por tamizado de agregados fino y grueso ASTM C 136-01; de acuerdo con el triángulo de texturas, posee textura areno francoso (FAO, 2019). Por su pH de acuerdo con la clasificación de la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 es neutro. Según la misma norma por el valor de la conductividad eléctrica se trata de un suelo moderadamente salino. La densidad aparente que presenta la encontramos en la clasificación de la misma norma como un suelo arenoso. Tiene baja humedad y por ende poca retención de agua.

Tabla 7. Caracterización inicial de la muestra de recorte de perforación

Parámetro	Resultados
Arenas gruesas (4,10)	0 %
Arenas medias (40, 60)	56 %
Arenas finas (100,200)	20 %
Arcilla-limo (>200)	24 %
Textura	Areno francoso
% A	78.88
% R	4.68
% L	16.44
pH	7.1
Conductividad Eléctrica	2.69 dS/m
Temperatura	26.7 °C
Densidad aparente	1.347 g/mL
Densidad real	1.2 g/mL
Humedad	4.24 %
HTP´s	26,516.43 mg/kg
HFP	10,959.03 mg/kg
HFM	16,177.16 mg /kg
HFL	3,752.12 mg/kg
Hongos	810 UFC/mL
Bacterias	1767 UFC/mL



El conteo de células viables de hongos y bacterias nos indica que la muestra posee microorganismos que pueden estar degradando el hidrocarburo contaminante. En el análisis elemental (tabla 8) podemos observar que el elemento que se encuentra en mayor proporción es el oxígeno seguido por el carbono, aunque también podemos ver que están presentes otros elementos incluyendo el azufre sólo que en menores proporciones.

Tabla 8. Análisis elemental de la muestra de recorte de perforación

Análisis elemental		
Fórmula química	ms %	mol %
C	20.17	29.18
O	48.35	52.53
Na	0.88	0.66
Mg	1.23	0.88
Al	6.97	4.49
Si	15.77	9.76
S*	0.27	0.14
Cl	0.48	0.24
K	1.2	0.53
Ca	0.87	0.38
Ti	0.37	0.13
Fe	3.44	1.07
Total	100	100

Con la extracción por baño ultrasónico se recuperó 26,516.43 mg de HTP/kg de recorte de perforación y 10,959.03 mg de HFP/kg. Mediante el análisis cromatográfico se detectó una concentración de 16,893.45 mg de HFM/kg (tabla 9) y 3,918.25 mg de HFL/kg (tabla 10); de acuerdo con la norma oficial mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 la impregnación de estos recortes con hidrocarburo está por arriba de los niveles máximos permisibles, ya que esta norma señala que para



suelos industriales los límites máximos permisibles de fracción media es de 5,000 mg/kg y para fracción pesada es de 6,000 mg/kg.

Tabla 9. Concentraciones de hidrocarburos de la fracción media identificados en la muestra en la caracterización inicial

Nombre	Tiempo de retención, min	Área	Concentración, UG/ML
Decano	4.09	72016.4	72.11
Undecano	5.63	140720.83	125.95
Dodecano	6.99	247122.23	209.82
Tridecano	8.19	417068.33	344.27
Tetradecano	9.30	417333.7	343.31
Pentadecano	10.32	465842.27	378.45
Hexadecano	11.28	669311.93	537.57
Heptadecano	12.18	338893.93	279.39
Octadecano	13.04	413604.7	337.43
Nonadecano	13.86	304467.17	249.40
Eicosano	14.64	268895.27	222.22
Heneicosano	15.39	252138.03	208.85
Docosano	16.11	198589.63	166.70
Tricosano	17.02	196892.07	165.90
Tetracosano	17.67	189115.97	159.61
Pentacosano	18.1	186667.77	156.83
Hexacosano	18.72	132022.5	115.95
Heptacosano	19.32	120794.23	103.95
Octacosano	19.96	124700.37	62.81
	Total	5156197.33	

Tabla 10. Concentraciones de hidrocarburos de la fracción ligera identificados en la muestra en la caracterización inicial

Nombre	Tiempo de retención, min	Área	Concentración, ug/mL
Heptano	1.06	68119.5	67.6
Octano	1.52	38980.03	44.0
Nonano	2.47	78350.83	77.5
	Total	185450.37	



La Figura 16 muestra el cromatograma del análisis de la extracción inicial para los hidrocarburos de la fracción media presentes en la muestra de recorte de perforación.

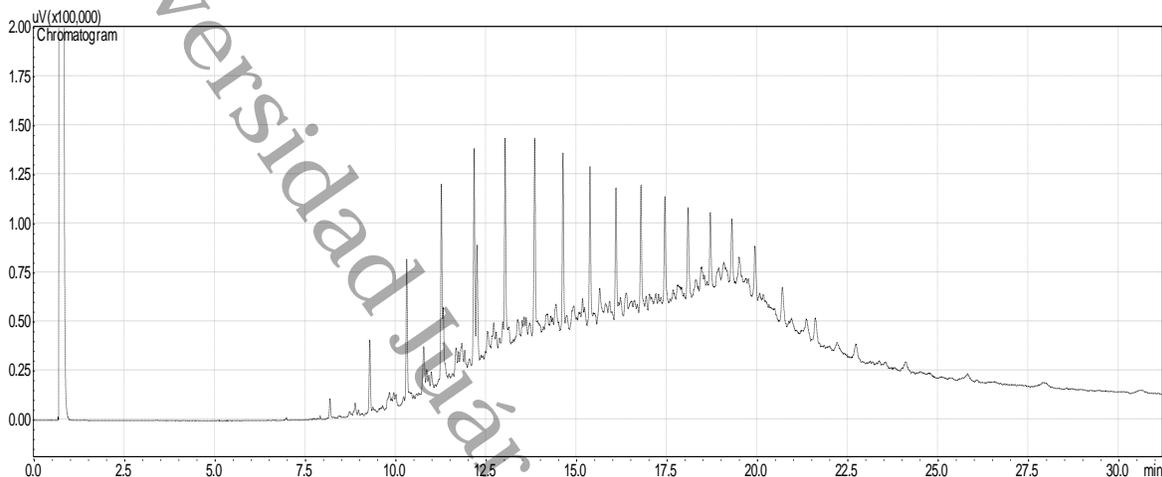


Figura 16. Cromatograma de la muestra

6.2. Extracción supercrítica

Se decidió operar el diseño central compuesto, considerando los resultados presentados en otras investigaciones se establecieron valores de presión y de temperatura, en la tabla 11 se muestran los intervalos seleccionados para el estudio.

Tabla 11. Niveles de las variables para el diseño central compuesto

VARIABLE	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO	PUNTO CENTRAL
Presión (psi)	3000	6000	4500
Temperatura (°C)	60	100	80

Cabe señalar que se realizaron por triplicado las extracciones (ver anexo), el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos en las extracciones del hidrocarburo impregnado en los recortes de perforación con dióxido de carbono supercrítico se muestran en la tabla 12.



Tabla 12. Concentración de hidrocarburos extraídos mediante CO_2 supercrítico

P (psi)	T (°C)	HTP (mg/kg)		HFP (mg/kg)		HFM (mg/kg)	
		Prom	SD	Prom	SD	Prom	SD
2380	80	6460.37	393.67	2617.47	442.77	21662.58	7582.85
3000	60	11947.76	177.22	5095.46	1818.99	31808.65	4811.67
3000	100	10280.93	356.32	4178.58	464.10	26643.48	4646.81
4500	52	14329.18	218.01	6052.27	1382.18	31830.81	3667.08
4500	80	16249.18	542.55	5669.42	2074.37	32397.51	7376.93
4500	109	18981.17	575.28	7887.65	1478.45	28242.97	5940.06
6000	60	20243.51	959.75	8297.24	1299.69	31750.22	8112.84
6000	100	21508.66	314.65	6496.71	1728.61	27354.75	524.39
6622	80	19178.57	884.90	6943.29	1900.66	29363.7	2441.49

Donde P: presión, T: temperatura, Prom: promedio y SD: desviación estándar.

En la figura 17 se observa los resultados de las extracciones realizadas de los hidrocarburos totales del petróleo presentes en los recortes de perforación a diferentes condiciones de presión y temperatura, principales factores termodinámicos que afectan el proceso de extracción con fluido supercrítico (Anitescu *et al.*, 2006). La mayor extracción para los hidrocarburos totales del petróleo fue a 6000 psi con 100 °C recuperándose 21508.6619 mg/kg, comparando esta extracción con la realizada inicialmente mediante baño ultrasónico (26516.43 mg/kg) se puede observar que se recuperó el 81 % de lo extraído inicialmente mediante la extracción supercrítica.

En el comportamiento que presenta la gráfica podemos ver que, manteniendo la temperatura constante, conforme se va incrementando la presión, incrementa también la cantidad de hidrocarburos totales de petróleo extraído, como lo podemos ver al variar la presión de 2380, 4500 y 6622 psi a temperatura constante de 80 °C; lo mismo pasa al variar la presión de 3000 a 6000 psi a una temperatura de 60 °C y al variar las mismas presiones a una temperatura constante de 100 °C. Esto se debe a que a menores presiones menor es la extracción (Geranmayeh *et al.*, 2012), y al aumentar la presión de extracción ocurre un incremento en la densidad del solvente



y la fuerza de solubilización del dióxido de carbono supercrítico, por lo tanto, la solubilidad de los hidrocarburos contaminantes aumenta (Laitinen *et al.*, 1999).

Castro *et al.*, (2010) obtuvieron los mismos resultados al realizar extracciones de la fracción fenólica a semillas de guayaba usando dióxido de carbono supercrítico a diferentes condiciones de operación. Bourdon (2017) encontró que a medida que aumenta la presión del CO_2 supercrítico mejora el parámetro de capacidad disolvente, por existir mayor número de partículas de disolvente por unidad de volumen, implica aumento de la densidad, permitiendo alta proximidad molecular del disolvente con el soluto y mayor interacción. Si aumenta la presión aumenta la densidad y por ende mejora el parámetro de capacidad de solvatación, no solo en el CO_2 sino en los demás disolventes. Este efecto también ha sido reportado en la extracción de aceite de semillas de maracuyá (Oliveira *et al.*, 2013), almendra de mango (Jahurul *et al.*, 2014) y aceite de café (Hurtado *et al.*, 2016).

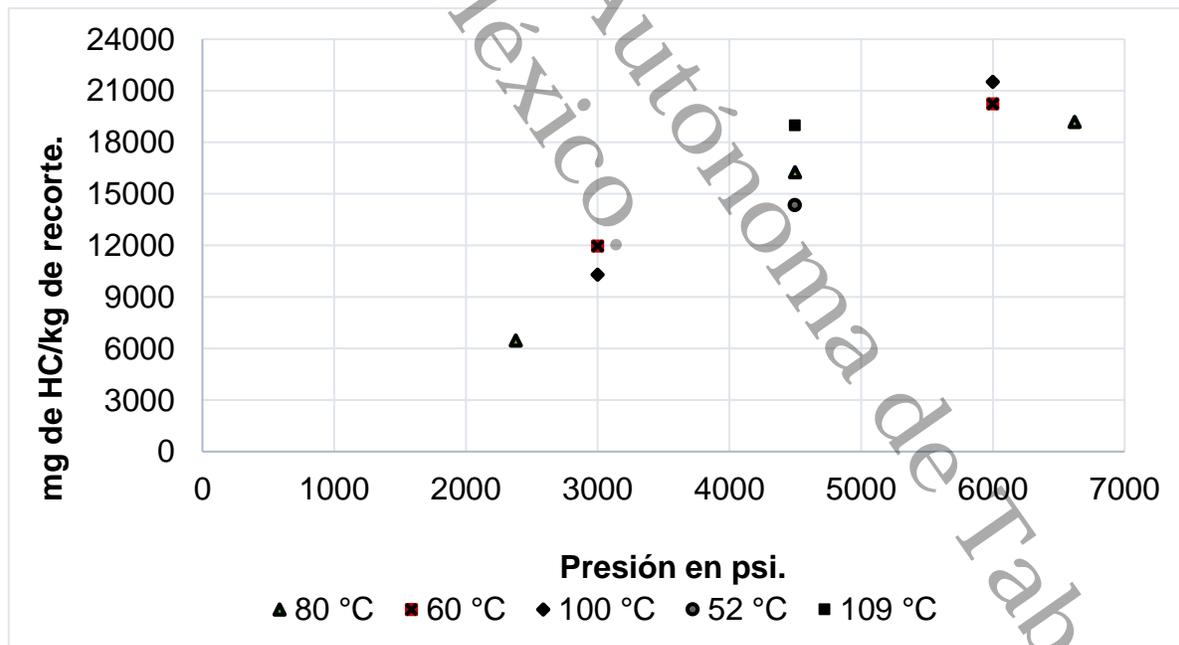


Figura 17. Hidrocarburos totales de petróleo extraídos a diferentes condiciones con CO_2 supercrítico

Por otra parte, el efecto de la temperatura al mantener la presión constante suele tener un comportamiento diferente, al aumentar la temperatura disminuye la



cantidad de hidrocarburos recuperados para presiones bajas como se ve en la gráfica al variar la temperatura de 60 y 100 °C manteniendo la presión en 3000 psi; debido muy probablemente a que a bajas presiones la solubilidad decrece al aumentar la temperatura por el aumento en la fuerza intermolecular (Geranmayeh *et al.*, 2012). De acuerdo con Cerón *et al.*, (2016) existe una relación inversa entre la temperatura y la densidad, a mayor temperatura de extracción, se experimenta una disminución de la densidad del CO_2 SC y en consecuencia en el rendimiento.

Sin embargo, en la gráfica se aprecia que para presiones por arriba de 4500 psi el comportamiento se invierte, es decir, a mayor temperatura mayor es la extracción de hidrocarburos totales de petróleo; Cerón *et al.*, (2016) observaron que al operar a un nivel de presión más alto (35 MPa), el rendimiento aumenta, al incrementar los niveles de la temperatura, a pesar de la reducción en la densidad del CO_2 SC. Este comportamiento se presenta por el aumento en la presión de vapor de los solutos con el incremento de la temperatura. Este comportamiento es similar al reportado por Castro *et al.*, (2010) en aceite de semillas de guayaba; por Castro y Vargas *et al.*, (2013) en extractos de epicarpio de tomate de árbol y por Anitescu *et al.*, (2006) en extracción de hidrocarburos contaminantes en suelos. Podemos decir entonces que a altas presiones el efecto de la presión de vapor del soluto es dominante mientras que a bajas presiones domina el efecto de la reducción de la densidad en el poder de solubilidad, este fenómeno es conocido como efecto de cristalización retrógrada y ha sido reportado en artículos científicos de extracción de fenantreno y extracción en semillas (Esmaeilzadeh *et al.*, 2005 y Schantz *et al.*, 1998).

Según Cerón *et al.*, (2016) la difusividad en el CO_2 aumenta con la temperatura y disminuye con la presión; la anterior observación se debe al aumento de la viscosidad con el aumento de la presión. Al aumentar la viscosidad de un medio se reduce la movilidad de las partículas en dicho medio, pero si se aumenta la movilidad de las moléculas elevando la temperatura, es comprensible que la velocidad de propagación del soluto mejore. Este comportamiento se puede apreciar en la gráfica al variar la presión de 6000 psi con 60 °C a 6622 psi con 80



$^{\circ}C$, obteniendo mejor extracción a 6000 psi con $60^{\circ}C$, probablemente al aumentar la presión a 6622 psi se requiera una temperatura mayor a $80^{\circ}C$ para disminuir el efecto de la viscosidad que provoca esta elevación en la presión.

Se analizó el diseño central compuesto con el *software* estadístico Minitab 18 con el propósito de ver si el cambio en la respuesta (cantidad de hidrocarburos recuperados para cada fracción) al cambiar las condiciones de operación era estadísticamente significativo. Para el primer análisis de varianza se tomó como respuesta la cantidad de HTP. El resultado del análisis de varianza se muestra en la tabla 13, este análisis indica que los efectos principales y el efecto cuadrático de presión son significativos; sin embargo, el efecto de la interacción de los factores P-T no es significativo, ya que el valor p para la interacción de estos factores es de 0.060, por lo tanto, es mayor que el alfa fijado que fue de 0.05, teniendo un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 13. Análisis de Varianza para HTP

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
Modelo	5	594590789	118918158	72.95	0.000
Lineal	2	541926637	270963318	166.23	0.000
Temperatura	1	14309302	14309302	8.78	0.007
Presión	1	527617335	527617335	323.67	0.000
Cuadrado	2	46216772	23108386	14.18	0.000
Temperatura ²	1	2336958	2336958	1.43	0.245
presión*presión	1	17114833	17114833	10.50	0.004
Interacción de 2 factores	1	6447380	6447380	3.96	0.060
temperatura*presión	1	6447380	6447380	3.96	0.060
Error	21	34231897	1630090		
Error puro	18	5578715	309929		
Total	26	628822686			



La ecuación a la cual se ajustó el modelo de acuerdo con los resultados obtenidos es el siguiente:

$$HTP = -15720 + 38.6 \text{ temperatura} + 10.04 \text{ presión} - 0.000769 \text{ presión} \cdot \text{presión}$$

Se realizó un análisis de superficie de respuesta (figura 18) la cual muestra el efecto de la presión y la temperatura, se observa que a medida que aumenta la temperatura aumenta la cantidad de hidrocarburos recuperados; sin embargo, lo hace en menor medida que al aumentar la presión, es decir, el factor que más influye en la respuesta de acuerdo con el análisis, podría decirse que es la presión.

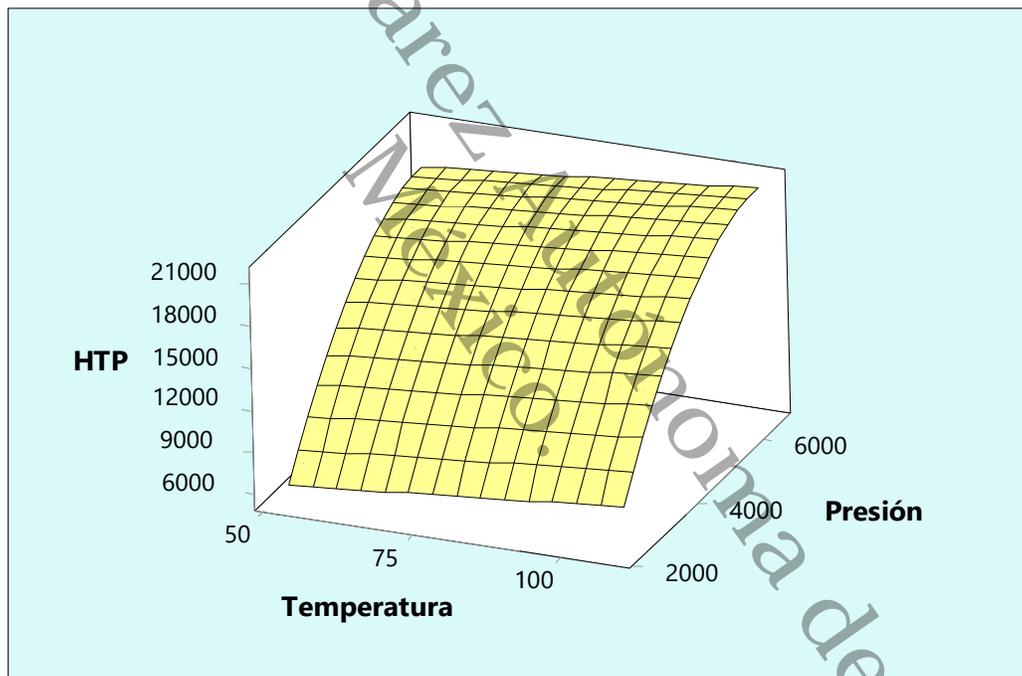


Figura 18. Gráfica de superficie de HTP, Presión y Temperatura

Así mismo realizó la optimización de las variables (temperatura y presión) siguiendo el modelo ya especificado para el proceso de extracción supercrítica de los HTP. En la figura 19 se puede observar que para este caso las condiciones de operación a las cuales se obtiene el mayor rendimiento posible son a 108.28 °C con 6535.61 psi obteniendo 21270 mg de HTP/kg de recorte de perforación.

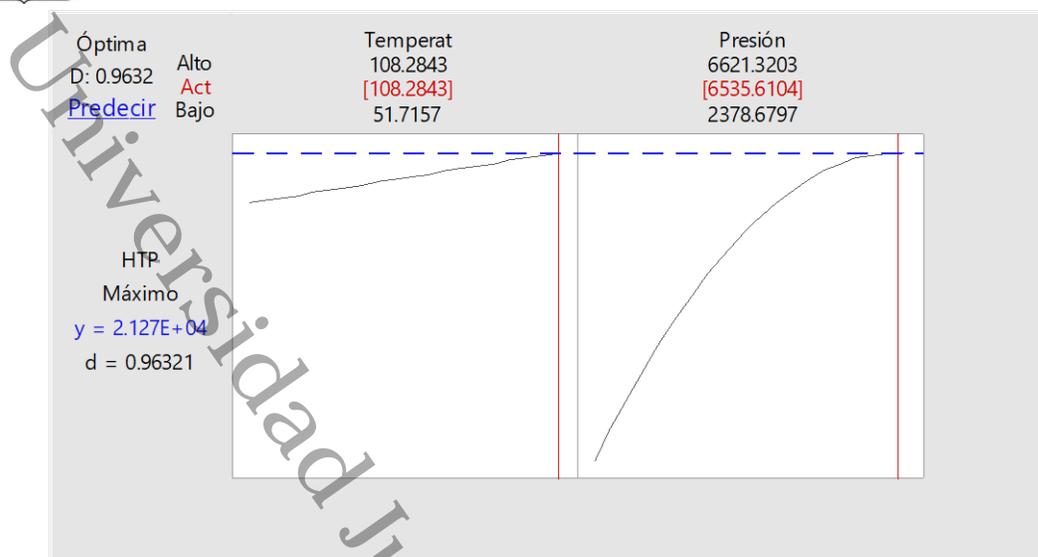


Figura 19. Parámetros óptimos en la extracción de HTP

En la figura 20 se presenta la cuantificación de hidrocarburos de la fracción pesada extraídos, se observa que para este caso la mayor extracción se dio a condiciones de presión de 6000 psi con una temperatura de 60 °C, en comparación con la extracción inicial realizada por baño ultrasónico se recuperó por este método el 75 % de lo recuperado inicialmente. Este comportamiento podría deberse a una mayor solubilidad de los hidrocarburos de la fracción pesada a estas condiciones, ya que según McHugh y Krukoni (1986) al depender la fuerza solvatante de un fluido supercrítico de su densidad, la posibilidad de solvatación de un fluido supercrítico hacia una sustancia en particular puede ser modificada fácilmente cambiando la presión de extracción y, en menor medida, la temperatura. Esto hace que la extracción con fluidos supercríticos sea selectiva. Además de que a condiciones supercríticas existe selectividad de este disolvente hacia analitos de baja polaridad (Reverchon, 1997).

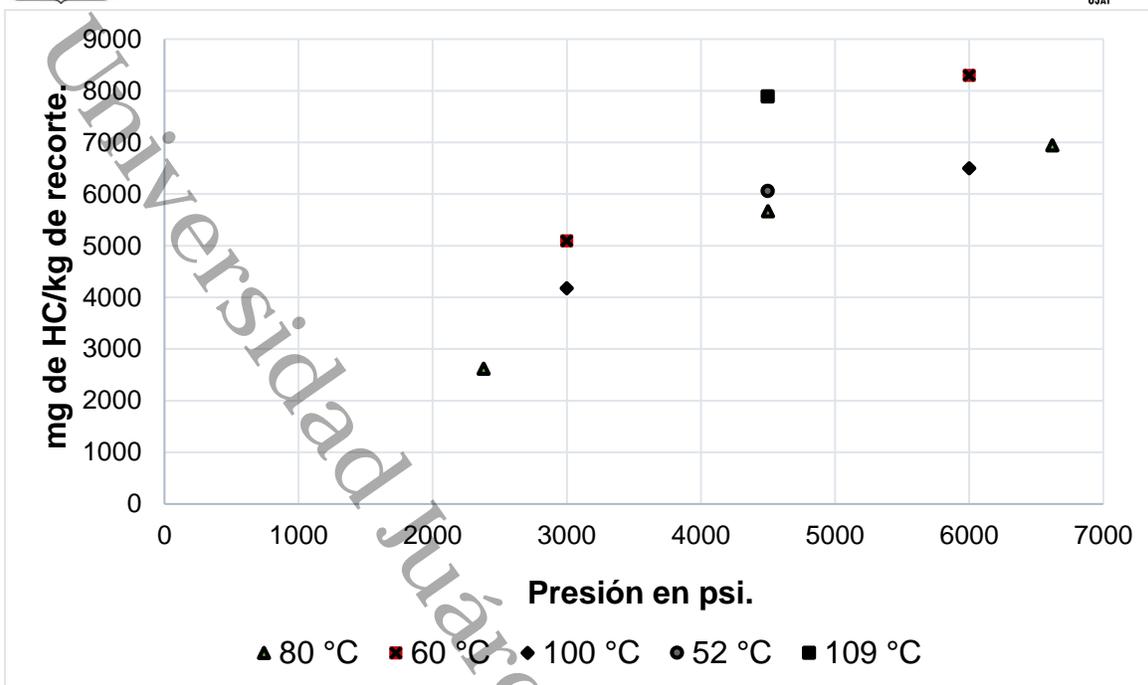


Figura 20. Hidrocarburos de la fracción pesada extraídos a diferentes condiciones con CO_2 supercrítico

Por otra parte, se realizó el análisis de varianza tomando como respuesta la cantidad de HFP. El resultado del análisis de varianza se muestra en la tabla 14, este análisis indica que los efectos principales y el efecto cuadrático de temperatura son significativos; sin embargo, el efecto de la interacción de los factores P-T no es significativo debido a que el valor p para la interacción de estos factores es de 0.804, siendo mayor que el alfa fijado.



Tabla 14. Análisis de Varianza para HFP

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
Modelo	5	83603594	16720719	22.33	0.000
Lineal	2	58261661	29130831	38.90	0.000
Temperatura	1	8975795	8975795	11.99	0.002
Presión	1	49285866	49285866	65.82	0.000
Cuadrado	2	25294611	12647305	16.89	0.000
Temperatura ²	1	13108202	13108202	17.51	0.000
Presión*Presión	1	151224	151224	0.20	0.658
Interacción de 2 factores	1	47322	47322	0.06	0.804
Temperatura*Presión	1	47322	47322	0.06	0.804
Error	21	15725296	748824		
Error puro	18	5007422	278190		
Total	26	99328890			

La ecuación de regresión a la cual se ajustó el modelo de acuerdo con los resultados obtenidos es el siguiente:

$$\text{HFP} = 18637 - 493.2 \text{ Temperatura} + 0.955 \text{ Presión} + 3.273 \text{ Temperatura*Temperatura}$$

Se realizó un análisis de superficie de respuesta (figura 21) para ver el efecto de la presión y la temperatura, la gráfica de este análisis es cóncava hacia arriba y muestra que el componente cuadrático que en este caso es la temperatura tiene su máxima recuperación de HFP a temperaturas de extracción menores de 60 °C y mayores a 90 °C; también observamos que al aumentar la presión de extracción la cantidad de HFP recuperados aumenta significativamente.

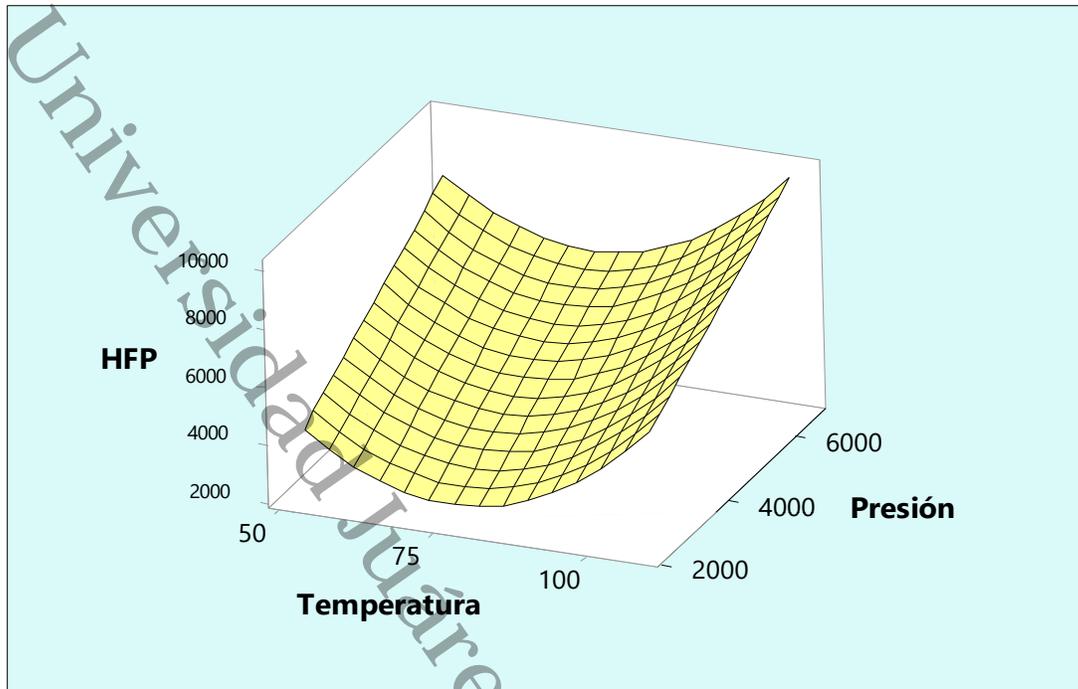


Figura 21. Gráfica de superficie de HFP, Presión y Temperatura

La optimización de la temperatura y la presión para el proceso de extracción supercrítica de los HFP (figura 22) nos muestra que para este caso las condiciones de operación a las cuales se obtiene el mayor rendimiento posible son a 108.28 °C con 6621.32 psi obteniendo 9943.36 mg de HFP/kg de recorte de perforación.

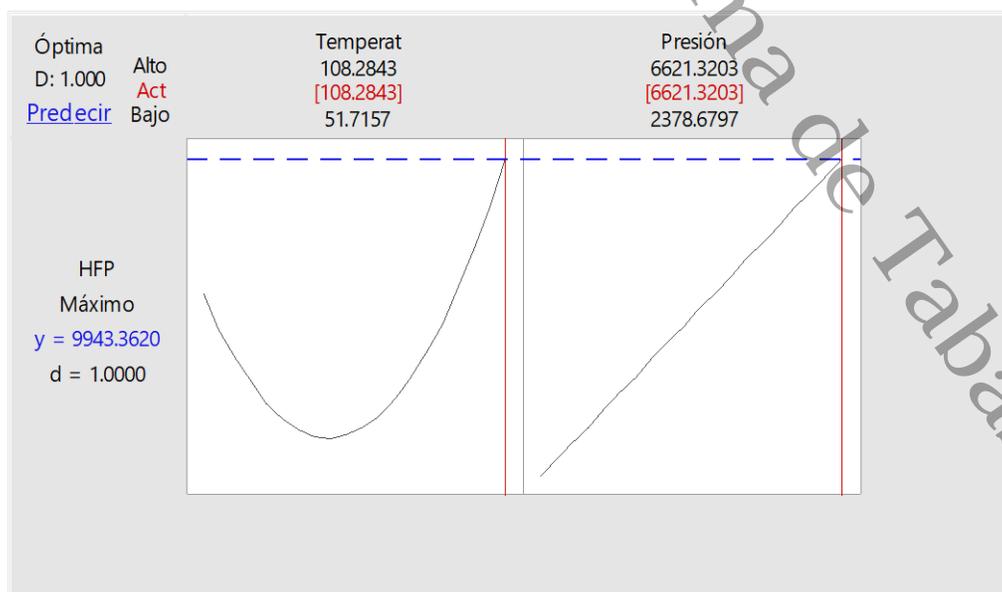


Figura 22. Parámetros óptimos en la extracción de HFP



De los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico que se realizó a los extractos para determinar los componentes y la concentración de la fracción media extraída a las diferentes condiciones termodinámicas evaluadas se puede observar que en este análisis fueron detectados hidrocarburos a partir del dodecano, no fueron detectados hidrocarburos de la fracción ligera. En la tabla 15 se presenta los hidrocarburos detectados en la muestra que obtuvo mayor rendimiento en la extracción de hidrocarburos de la fracción media, la cual fue a condiciones de 4500 psi y 80 °C; al comparar con la cromatografía inicial se puede ver que en la extracción que se realizó por baño ultrasónico si fueron detectados hidrocarburos de la fracción ligera, por lo que podemos decir que estos hidrocarburos fueron volatilizados debido a las altas presiones y temperaturas de extracción que se manejaron y por lo tanto no se han podido extraer con este método.

Tabla 15. Concentraciones de hidrocarburos de la fracción media identificados en la muestra que obtuvo mayor rendimiento

Nombre	Tiempo de retención, min	Área	Concentración, ug/MI
Dodecano	6.98	9652.4	19.76
Tridecano	8.19	57118.23	57.46
Tetradecano	9.29	252504.17	212.43
Pentadecano	10.32	410731.87	335.1
Hexadecano	11.29	889257.37	710.28
Heptadecano	12.19	430194.23	351.33
Octadecano	13.05	429777.27	350.16
Nonadecano	13.87	371789.47	301.91
Eicosano	14.66	333361.2	272.68
Heneicosano	15.41	303795.47	249.25
Docosano	16.12	198534.63	166.65
Tricosano	16.82	212620.37	178.18
Tetracosano	17.48	201459.5	169.66
Pentacosano	18.12	183629.7	154.46
Hexacosano	18.74	125510.87	110.78
Heptacosano	19.34	123124.5	105.74
Octacosano	19.99	119838.23	61.34
total		4652899.47	



La Figura 23 muestra el cromatograma del análisis de la extracción supercrítica de la muestra de recorte que obtuvo mayor rendimiento de hidrocarburos de la fracción media, la cual fue a condiciones de 4500 psi y 80 °C (ver tabla 12).

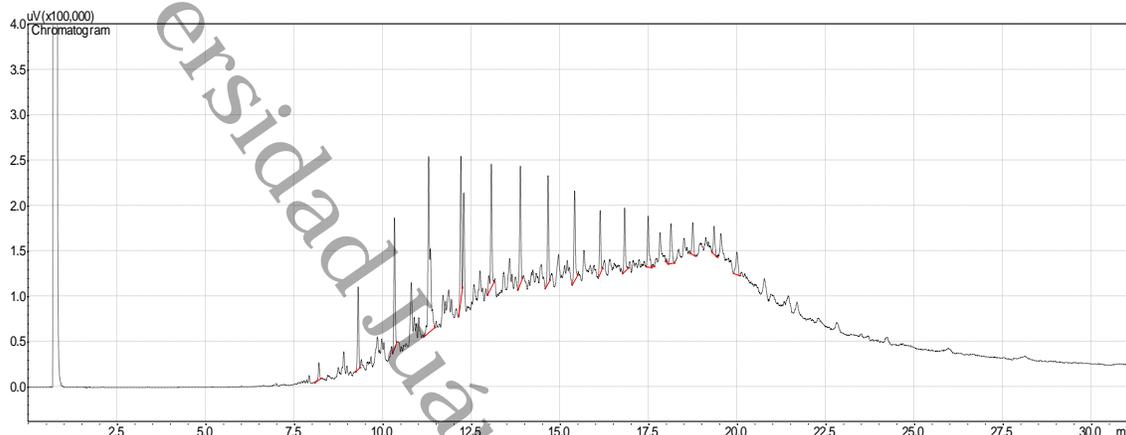


Figura 23. Cromatograma de la muestra que obtuvo mayor rendimiento

En la figura 24 se muestran los resultados de las extracciones de hidrocarburos pertenecientes a la fracción media, en ella notamos que la mayor extracción de hidrocarburos de la fracción media fue a condiciones de 4500 psi con 80 °C, ocurriendo de este modo mayor solubilidad de los hidrocarburos de la fracción media a estas condiciones. Por el contrario, la menor extracción de la fracción media se llevó a cabo a la condición de presión más baja que fue de 2380 psi con 80 °C. Comparando con la cromatografía inicial podemos ver que en la extracción que se realizó por baño ultrasónico se obtuvo menor cantidad de hidrocarburos pertenecientes a esta fracción y con la extracción supercrítica se logró duplicar la recuperación de estos hidrocarburos.

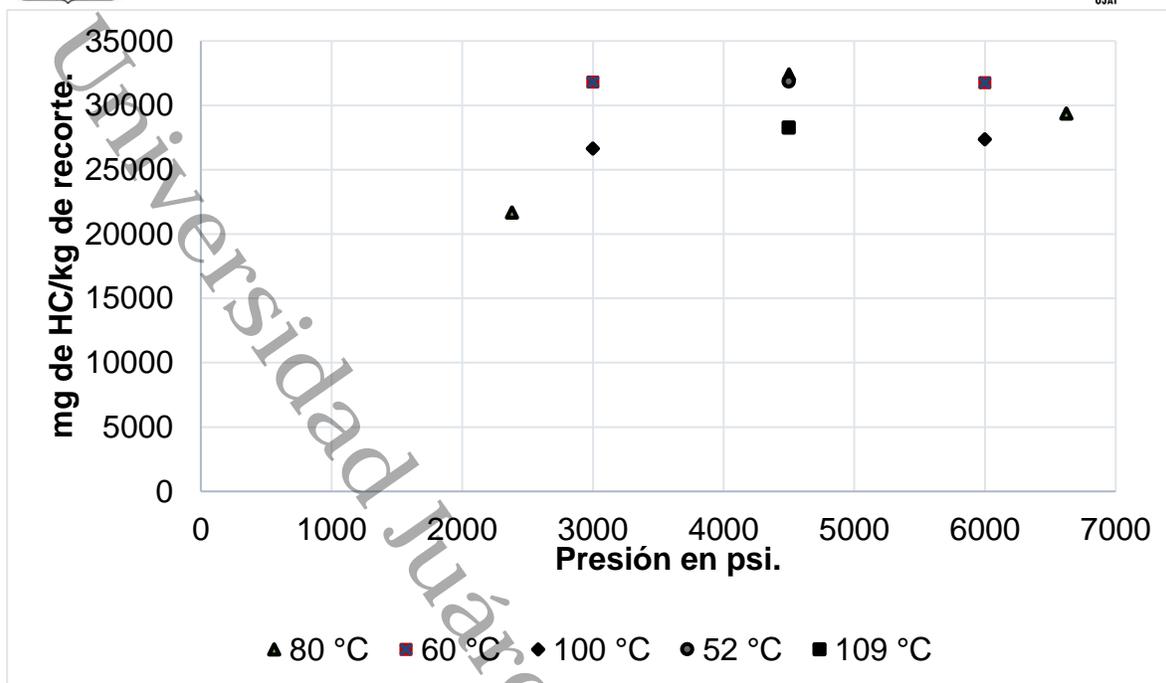


Figura 24. Hidrocarburos de la fracción media extraídos a diferentes condiciones con CO_2 supercrítico

Así mismo se realizó el análisis de varianza para los HFM. El resultado se muestra en la tabla 16, este análisis indica que los efectos principales y el efecto cuadrático de presión son significativos, sin embargo, el efecto de la interacción de los factores P-T no es significativo; puesto que el valor p de la interacción de estos factores es de 0.346, es decir, es mayor que el alfa fijado.



Tabla 16. Análisis de Varianza para HFM

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
Modelo	5	353012874	70602575	9.78	0.000
Lineal	2	260491021	130245511	18.04	0.000
Temperatura	1	100865474	100865474	13.97	0.001
Presión	1	159625548	159625548	22.10	0.000
Cuadrado	2	85816763	42908381	5.94	0.009
Temperatura ²	1	2451785	2451785	0.34	0.566
Presión*Presión	1	36562526	36562526	5.06	0.035
Interacción de 2 factores	1	6705090	6705090	0.93	0.346
Temperatura*Presión	1	6705090	6705090	0.93	0.346
Error	21	151651325	7221492		
Error puro	18	67521059	3751170		
Total	26	504664199			

La ecuación de regresión a la cual se ajustó el modelo de acuerdo con los resultados obtenidos es el siguiente:

$$\text{HFM} = 7977 - 102.5 \text{ Temperatura} + 11.26 \text{ Presión} - 0.001060 \text{ Presión*Presión}$$

Para analizar el efecto de la presión y la temperatura se realizó un análisis de superficie de respuesta (figura 25), la superficie de esta gráfica es cóncava hacia abajo y muestra su máxima recuperación a una presión de extracción de 5200 psi, a partir de esta presión la recuperación de HFM tiende a bajar, por otra parte, vemos que el efecto de la temperatura muestra una tendencia a bajar la recuperación de HFM conforme aumenta la temperatura.

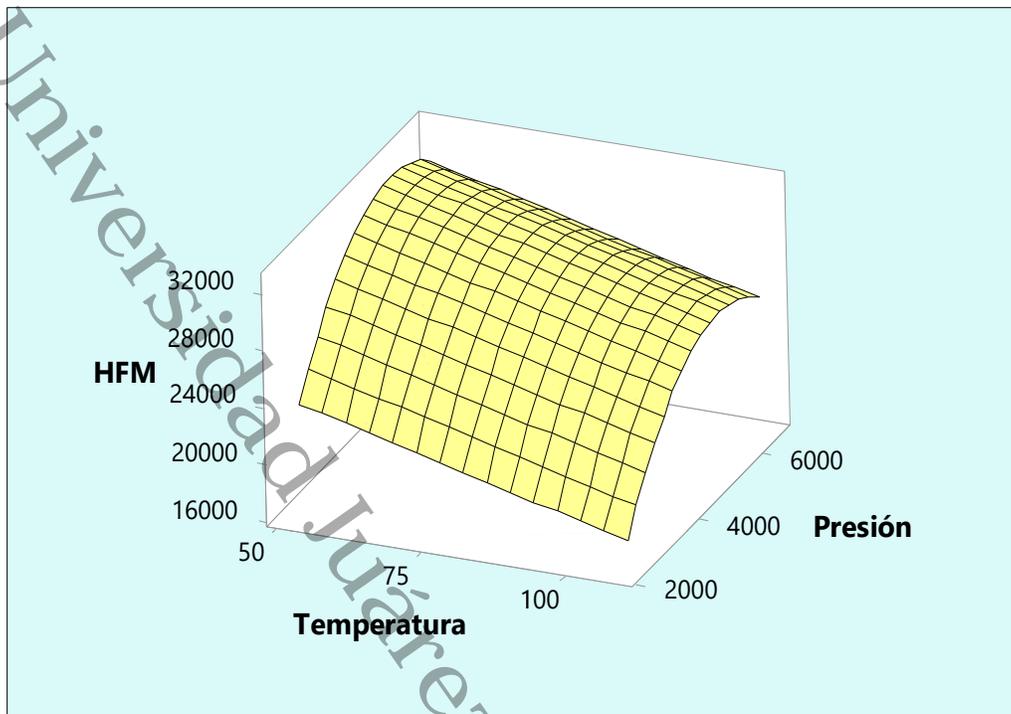


Figura 25. Gráfica de superficie de HFM, Presión y Temperatura

La optimización de las variables (temperatura y presión) para el proceso de extracción supercrítica de los HFM la podemos observar en la figura 26, para este caso las condiciones de operación a las cuales se obtiene mayor rendimiento son a 51.72 °C con 5292.82 psi obteniendo 32570 mg de HFM/kg de recorte de perforación.

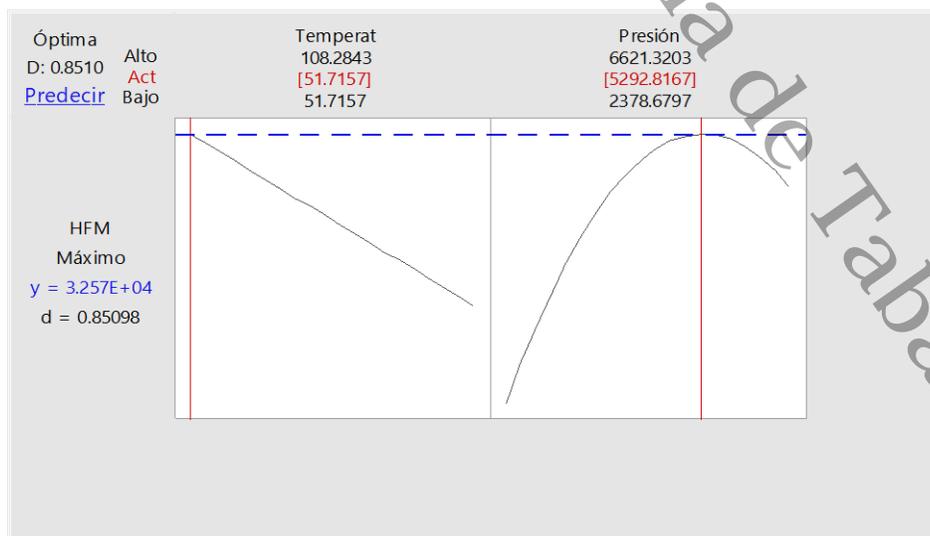


Figura 26. Parámetros óptimos para HFM



6.3. Caracterización fisicoquímica final del recorte de perforación

En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización final realizada a la muestra de recorte de perforación después de realizarle la extracción supercrítica, de acuerdo con estos resultados se observa que su pH se mantiene entre 6.1 y 6.7 por lo que se puede decir que de acuerdo con la clasificación de la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 en función del pH va de moderadamente ácido a neutro, siendo inicialmente neutro. La conductividad eléctrica varía de 2.63 a 2.86 dS/m que corresponde según la misma norma a un suelo moderadamente salino; su densidad aparente está entre 1.253 y 1.388 g/mL, de acuerdo con su clasificación en esta norma, se encuentran dentro de los suelos arenosos a excepción de los recortes de perforación a condiciones de 2380 psi con 80 °C y 6000 psi con 60 °C, ya que estos pertenecen a suelos francosos; la humedad de estas muestras es aún más baja que lo que era inicialmente debido a la temperatura a la que estuvieron expuestas.

Tabla 17. Caracterización final de la muestra de recorte de perforación, después de las extracciones

Presión-Temperatura (psi) - (°C)	pH	CE (ds/m)	T (°C)	DA (g/mL)	DR (g/mL)	H (%)	HO (UFC/mL)	B (UFC/mL)
2380-80	6.6	2.63	25.9	1.253	1.5	3.13	250	380
3000-60	6.6	2.75	26	1.328	1	3.13	250	380
3000-100	6.5	2.66	25.7	1.36	1.2	3.13	250	380
4500-52	6.6	2.86	26	1.353	0.9	3.13	250	380
4500-80	6.4	2.81	26.2	1.363	1.2	3.13	250	380
4500-109	6.5	2.78	26.2	1.366	1.1	3.13	250	380
6000-60	6.6	2.65	25.9	1.267	1	3.13	250	380
6000-100	6.7	2.81	26.4	1.388	1.1	3.13	250	380
6622-80	6.1	2.79	25.8	1.386	1.1	3.13	250	380

Donde CE: conductividad eléctrica, T: temperatura, DA: densidad aparente, DR: densidad real, H: humedad, HO: hongos y B: bacterias.



En las extracciones supercríticas que se realizaron se puede ver que la extracción a la cual se obtuvo mayor rendimiento fue a 6000 psi con 100 °C recuperándose 21508.66 mg de HTP/kg, la mayor extracción de los hidrocarburos de la fracción pesada se realizó a 6000 psi con 60 °C y la mayor recuperación de los hidrocarburos de la fracción media se llevó a cabo a 4500 psi y 80 °C. En la caracterización final, de las extracciones realizadas por baño ultrasónico a las muestras desechadas de la extracción supercrítica (figura 27), podemos ver que las que menos presentaron HTP son precisamente a las condiciones donde hubo mayor rendimiento durante la extracción supercrítica, excepto en el caso de la fracción pesada (tabla 18), ya que en la caracterización final la que menor cantidad de hidrocarburos de esta fracción presentó fue la muestra que se extrajo a condiciones de 6000 psi con 100 °C.

Tabla 18. Concentración de hidrocarburos presentes en la caracterización final

Presión-Temperatura (psi) - (°C)	HTP s (mg/kg)	HFP (mg/kg)	HFM (mg/kg)
2380-80	17369.81	5487.66	11808.85
3000-60	12146.22	4553.31	10083.69
3000-100	15712.73	5913.85	11665.79
4500-52	11142.74	5327.50	10056.95
4500-80	9128.82	4366.80	9504.02
4500-109	8532.67	4074.31	9636.98
6000-60	10334.83	4543.42	10783.64
6000-100	7497.09	3155.86	10001.00
6622-80	7707.89	3514.80	10262.30

Donde HTP's: hidrocarburos totales del petróleo, HFP: hidrocarburos de la fracción pesada, HFM: hidrocarburos de la fracción media.

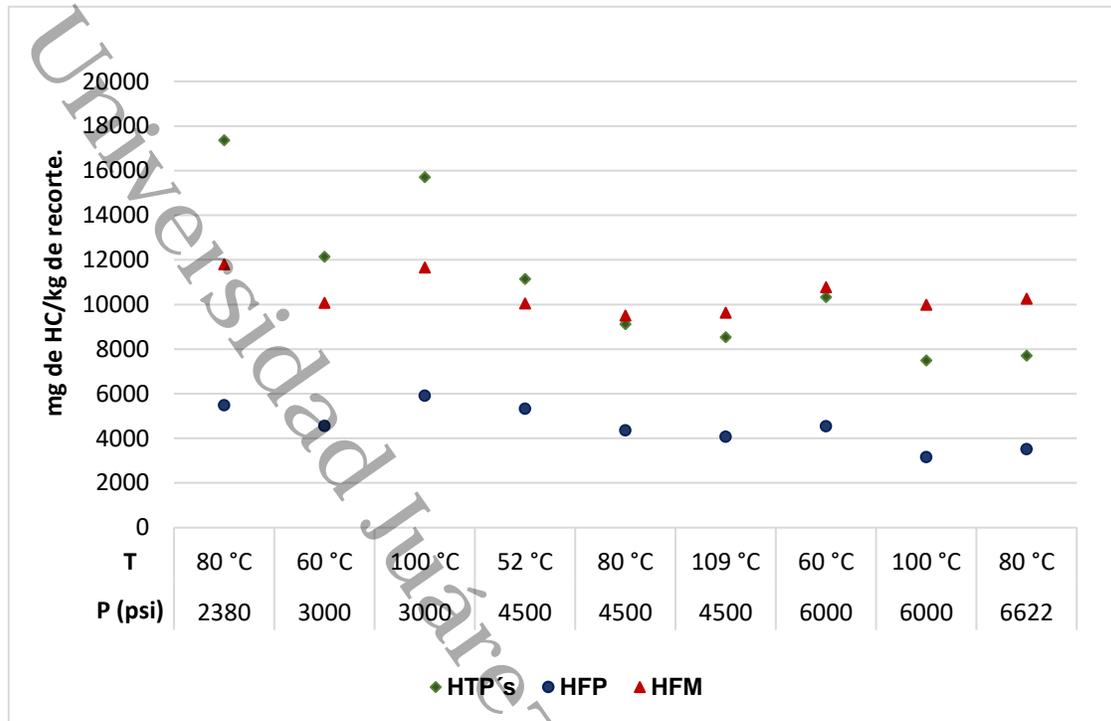


Figura 27. Hidrocarburos remanentes en las muestras

En la tabla 19 podemos apreciar los hidrocarburos identificados, el tiempo de retención (tiempo de elución), así como el área y concentración (en $\mu\text{g}/\text{ml}$) de cada compuesto perteneciente a la fracción media, en este análisis reveló presencia de hidrocarburos en el rango de $C_{14} - C_{28}$, sin embargo, en la caracterización inicial se detectaron hidrocarburos en el rango $C_7 - C_{28}$. Por lo que podemos decir que en el proceso de extracción supercrítica desaparecieron hidrocarburos en el rango de $C_7 - C_{13}$.



Tabla 19. Concentraciones de hidrocarburos remanentes de la fracción media, identificados de la muestra de recorte que obtuvo mayor rendimiento en la extracción supercrítica

Nombre	Tiempo de retención, min	Área	Concentración, ug/mL
Tetradecano	9.28	544.85	12.35
Pentadecano	10.30	482.55	12.35
Hexadecano	11.25	1081.7	12.86
Heptadecano	12.16	678.75	12.90
Octadecano	13.02	858	12.66
Nonadecano	13.83	866.2	12.61
Eicosano	14.61	984	12.51
Heneicosano	15.36	1264.5	12.63
Docosano	16.08	963.8	12.39
Tricosano	16.77	979.65	11.99
Tetracosano	17.44	1253.8	12.36
Pentacosano	18.08	1280.2	12.03
Hexacosano	18.69	1092.35	12.12
Heptacosano	19.29	1748.35	12.32
Octacosano	19.93	1384.65	25.57
Total		15463.35	

La Figura 28 muestra el cromatograma del análisis de la extracción realizada por baño ultrasónico a la muestra de recorte que obtuvo mayor rendimiento en la extracción supercrítica de hidrocarburos de la fracción media.

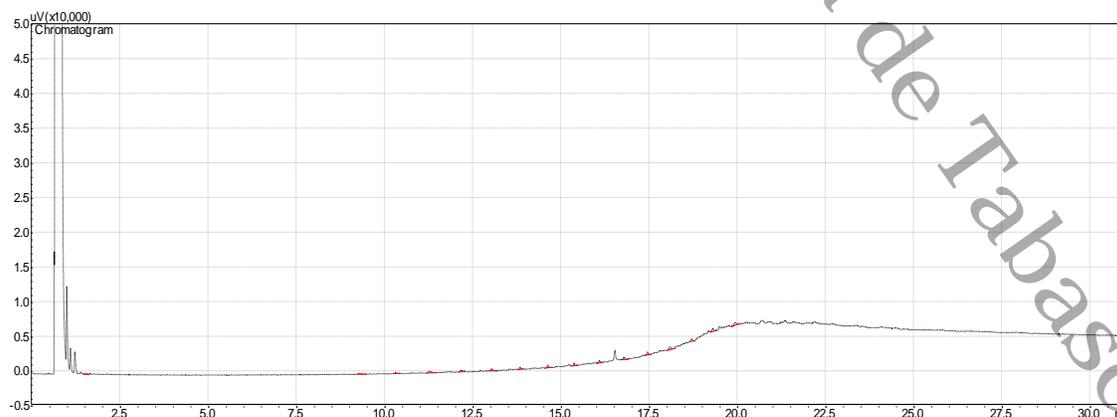


Figura 28. Cromatograma de la extracción final realizada por baño ultrasónico muestra de recorte



En el análisis elemental (tabla 20) podemos observar que, en comparación con el análisis elemental antes de las extracciones, ya no está presentes en las muestras el Cl, S y el Ti, aunque también podemos ver que están presentes otros elementos como Ba y Mo. El conteo de células viables de hongos y bacterias nos indica que las UFC de estos microorganismos que estaban presentes en la muestra inicialmente, disminuyeron debido a los cambios que sufrió la muestra y a que fue sometida a altas presiones y temperaturas.

Tabla 20. Análisis elemental

Análisis elemental		
Fórmula química	ms %	mol %
C	25.23	35.07
O	48.48	50.59
Na	0.7	0.51
Mg	0.96	0.66
Al	6.13	3.79
Si	13.12	7.8
K	0.95	0.4
Ca	0.79	0.33
Fe	1.98	0.59
Mo	0.98	0.17
Ba	0.68	0.08
Total	100	100



VII. CONCLUSIÓN

La extracción supercrítica de hidrocarburos presentes en recortes de perforación utilizando dióxido de carbono supercrítico es un método de extracción más eficaz que cualquier otro método de remediación tradicional pues en corto tiempo se puede disminuir considerablemente la cantidad de hidrocarburo, mientras que los otros métodos requieren tiempos más largos de tratamiento, además de tratamientos de separación posteriores para la eliminación de solventes, mientras que con la extracción supercrítica se obtienen extractos libres de solvente, de este modo se reduce el gasto de energía y la contaminación del ambiente.

En este trabajo, fue estudiada la extracción de hidrocarburos contenidos en muestra de recorte de perforación usando dióxido de carbono como solvente a condiciones supercríticas, basado en los resultados obtenidos se encontró que la extracción con dióxido de carbono supercrítico permite disminuir significativamente la concentración de hidrocarburos presentes en los recortes de perforación siendo el hidrocarburo extraído en mayor proporción el perteneciente a la fracción media.

Se logro el objetivo principal que fue extraer los hidrocarburos de los recortes de perforación, optimizando las condiciones de extracción, en este sentido se realizaron varios ensayos para encontrar las condiciones de operación óptimas incluyendo la presión de extracción y la temperatura; se encontró que para hidrocarburos totales del petróleo las condiciones óptimas de extracción son 108.28 °C con 6535.61 psi, para hidrocarburos de la fracción pesada a 108.28 °C con 6621.32 psi y para hidrocarburos de la fracción media a 51.72 °C con 5292.82 psi.

Basados en los resultados obtenidos al incrementar la presión para la extracción de hidrocarburos incrementa el rendimiento de la extracción siendo esta variable la que presenta mayor efecto sobre el rendimiento de la extracción. Además, muestran que a bajas presiones la concentración de hidrocarburos extraídos decrece por el



incremento de la temperatura mientras que a altas presiones un incremento en la temperatura puede aumentar la concentración.

Por otra parte, con la comparación de la cantidad de hidrocarburo recuperado mediante baño ultrasónico y extracción supercrítica, se concluye que la recuperación de hidrocarburos de la fracción media es más factible realizarlo mediante la extracción con dióxido de carbono supercrítico ya que se logró recuperar el doble de lo extraído inicialmente. Mientras que la extracción de hidrocarburos de la fracción ligera no es recomendable realizarse por este método ya que no fueron detectados en los extractos obtenidos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Ablard, P., Cook, D., Fornasier I., Poyet, J-P., Sharma, S., Fielding, K., Lawton, L., Haines, G., Herkommer, M. A., McCarthy, K., Radakovic, M. y Lawrence, U. (2012). El rol en expansión de los registros de lodo. *Oilfield Review*, 24(1), 28-47.
- Adepoju, T. F., Olawale, O., Okunola, A. A. y Olatunji, E. M.. (2014). Solvent extraction of oil from soursop oilseeds & its quality characterization. *International Journal of Sustainable Energy and Environmental Research*, 3(2), 80-89.
- Agencia de Protección Ambiental (USEPA). (2005). *Caracterización del Sitio y Selección de Tecnologías para Sitios Contaminados con Componentes Orgánicos Volátiles en Suelos*. www.epa.gov
- Aguilera, N. y Domínguez, I. (1989). *Metodología de análisis fisicoquímicos*. Facultad de Ciencias de la UNAM, México, D.F.
- Alarcón, S. JH. (2014). Criterios básicos para normar los recortes de perforación generados por la industria petrolera en el estado de Veracruz. Trabajo recepcional de especialidad, Universidad Veracruzana, Facultad de ciencias químicas, Xalapa, Veracruz. <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/46723/2/AlarconSierraJHumberto.pdf>
- American International Society for Testing and Materials International. (2001). ASTM C 136- 01. Método de Ensayo Normalizado para determinar el Análisis Granulométrico de los Áridos Finos y Gruesos. *4 Anuario de normas ASTM*, 14(2). 10 de junio de 2001.
- Anitescu, G., y L., T. (2006). Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments. *Journal of Supercritical Fluids*. 38, 167-180.
- Bourdon, G. J. A. (2017). Diseño y construcción de un equipo para extracción con fluidos supercríticos (EFS) en flujo continuo, a nivel de laboratorio, destinado a la obtención de extractos con actividad antioxidante procedentes de residuos agroindustriales. Tesis de grado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá D.C., Colombia.
- Brogie, H. (1982). CO_2 in solvent extraction. *Chemistry and Industry*. 385-390.
- Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, 67. 21-33.
- Buitrago, C. y Cárdenas M. (Editores). (1999). *Guía de manejo ambiental para proyectos de perforación de pozos de petróleo y gas*. Ministerio de Medio Ambiente. Colombia. 217 p.
- Calderón, C. MD. (2012). Extracción de aceite lubricante usado en equipos de bombeo y generación eléctrica con propano supercrítico. Tesis de grado, Universidad de las Américas Puebla, Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, Puebla.
- Campoverde L. E. (2012). *Recuperación de hidrocarburos de lodos de tanques de almacenamiento utilizando Propano Supercrítico*. Tesis de maestría, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de las Américas, Puebla.



- Recuperado el 02 de noviembre de 2017 de <http://repositorio.educacionsuperior.gob.ec/bitstream/28000/1184/1/T-SENESCYT-000314.pdf>
- Cardoso, de O. R., Rossi, M., Jimenez, L., Jagadevan, S., Machado, G. W. y Davantel S. (2013). Extraction of passion fruit seed oil using supercritical CO_2 : a study of mass transfer and rheological property. *Bayesian inference, Grasas y aceites*, 64(4), 400-406.
- Castelo-Grande, T., Augusto, P. A. y Barbosa, D. (2005). Removal of pesticides from soil by supercritical extraction. A preliminary study. *Chemical Engineering Journal*, 111(2-3): 167-171.
- Castro, H., Rodríguez, L., Ferreirac, S. y Parada, F. (2010). Extraction of phenolic fraction from guava seeds (*Psidium guajava* L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents. *Journal of Supercritical Fluids*, 51, 319-324.
- Castro, V. H., Benelli, P., Ferreira, S. y Parada, F. A. (2013). Supercritical fluid extracts from tamarillo (*Solanum betaceum* Sendtn) epicarp and its application as protectors against lipid oxidation of cooked beef meat. *Journal of Supercritical Fluids* 76, 17-23.
- Cerón, A., Osorio, O. y Hurtado, A. (2012). Identificación de ácidos grasos presentes en el aceite extraído a partir de semillas de guanábana (*Annona muricata*). *Revista de Ciencias Agrícolas*, 21(1), 81-87.
- Cerón, L.J., Hurtado, AM. y Ayala, AA. (2016). Efecto de la Presión y la Temperatura de Extracción con CO_2 Supercrítico Sobre el Rendimiento y Composición de Aceite de Semillas de Guayaba (*Psidium guajava*). *Innovación tecnológica*, 27(6), 249-258. doi:10.4067/S0718-07642016000600025
- Cortés, Z. JC. (2000). *Reaprovechamiento del fluido y destino de los recortes de perforación para protección del medio ambiente*. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Licenciatura. Recuperado el 22 de noviembre de 2017 de <http://132.248.9.195/pd2000/284328/Index.html>
- De Melo, A., Silvestre, A. y Silva C. (2014). Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92, 115–176
- DOF. (2004). 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, ganaderas y eriales, fuera de áreas naturales protegidas o terrenos forestales*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales México.
- DOF. (2007). NOM-149-SEMARNAT-2006. *Que establece las especificaciones de protección ambiental que deben observarse en las actividades de perforación, mantenimiento y abandono de pozos petroleros en las zonas marinas mexicanas*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales México.
- DOF. (2008). PROY-NOM-153-SEMARNAT-2006, *Que establece las especificaciones ambientales para la inyección de recortes de perforación en formaciones receptoras*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales México.



- Domínguez, D. M., Zavala, C. M. y Martínez, Z. P. (2011). *Manejo forestal de los manglares de Tabasco*. Colegio de Postgraduados, campus Tabasco. México. 137 pp.
- Dorado, J. D., Hurtado, B. AM. y Martínez, C. HA. (2016). *Extracción con CO_2 Supercrítico de Aceite de Semillas de Guanábana (*Annona muricata*): Cinética, Perfil de Ácidos Grasos y Esteroles*. Información Tecnológica, 27(5), 37-48. doi:10.4067/S0718-07642016000500005
- EPA. (2001). Environmental Protection Agency. Obtenido de www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/td-sp12-6-1
- Escamilla, A. (2012). *Regulación Ambiental de los residuos provenientes de la actividad petrolera*. Memorias del Simposio Internacional de Residuos. México, D.F. 14 p.
- Esmailzadeh, F., y Goodarznia, I. (2005). Separation of phenanthrene from anthracene oil using supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering and Technology* 28,106–109.
- FAO. (2019). Textura del suelo. Recuperado de http://www.fao.org/tempref/FI/CDrom/FAO_Training/General/x6706s/x6706s06.htm
- Fernández L., Rojas, L. C., A. N. G., Roldan C. T. G., Ramirez I. M. E., Zegarra M. H. G., Uribe H. R., Reyes A. R. J., Flores H. D. y Arce O. J. M. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados (No. Sirsi) i9684890397). Recuperado el 20 de octubre de 2017 de <http://www.inecc.gob.mx/descargas/publicaciones/509.pdf>
- Fernández, D., y Fernandez, P. (1997). Fluidos supercríticos. *Ciencia Hoy*, 8, 43.
- Forero, JR., Castro, HI. y Guerrero, JA. (2009). Extracción de plaguicidas en suelo empleando dióxido de carbono supercrítico-cosolventes. *Revista colombiana de química*, 38(3), 425-434.
- Fraija, J., Ohmer, H., Pulick, T., Jardon, M., Kaja, M., Páez, R., Sotomayor, GPG., Umudjoro, K. (2003). Nuevos aspectos de la construcción de pozos multilaterales. *Oilfield Review*, 14(3), 56-75.
- Geehan, T., Gilmour, A., Guo, Q. (2007). Tecnología avanzada en el manejo de residuos de perforación. *Oilfield Review*, 18(3), 66-85. Huston, Texas. <http://ciba.org.mx/index.php/CIBA/article/view/22/38>
- Geranmayeh, A., Mowla, A., Rajaei, H., Esmailzadeh, F. y Kaljahi JF. (2012). Extraction of hydrocarbons from the contaminated soil of Pazanan II production unit by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 72, 298– 304. doi:dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.002
- Herrero, M., Mendiola, J. A., Cifuentes, A. e Ibañez E. (2010). Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography*, 1217, 2495-2511.
- Hoyer, G. G. (1985). Extraction with supercritical fluids. *why, how and so what Chem. Tech*, 15, 440
- Hurtado, A., Álvarez, P. M., Vázquez, L., Reglero, G., Señoráns F. e Ibañez, E. (2014). Optimization of Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Minor Components from Olive Oil. *Current Analytical Chemistry*, 10, 78-85.



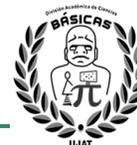
- Hurtado, A., Dorado, D. y Sánchez, A. (2016). Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 113, 44–52.
- INE. (1995). *Anteproyecto de norma oficial mexicana para regular el manejo de los residuos provenientes de la extracción de petróleo y gas*. Instituto Nacional de Ecología. Instituto Mexicano del Petróleo. 519 p.
- INEGI. (2013). *Cuéntame... Sabías qué... Petróleo*. Recuperado el 17 de agosto de 2013 de <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/default.aspx?tema=S>
- Ismirlian, P. L. (2018). Evaluación de diferentes métodos de tratamiento para recortes de perforación de pozos petroleros con lodo base hidrocarburo en argentina. Tesis de grado. Instituto Tecnológico de Buenos Aires. Buenos aires, Argentina.
- Jahurul, M., Zaidul, I., Norulaini, N., Sahenaa, F., Jaffri, J. y Omar, A. (2014). Supercritical carbon dioxide extraction and studies of mango seed kernel for cocoa butter analogy fats. *Journal of Food*, 12(1), 97-103.
- Kaufmann, B. y Christen, P. (2002). Recent extraction techniques for natural products: Microwave assisted extraction and pressurized solvent extraction, *Phytochem. Anal.*, 13, 105–113
- Knez, Ž., Pantića, M., Čora, D., Novaka, Z., Knez H. M. (2019). Are supercritical fluids solvents for the future? *Journal of Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 141, 107532. <https://doi.org/10.1016/j.jcep.2019.107532>
- Knowles, D.E., Richter, BE., Rede, E., Merk, W., Precht, D., y Tinunen, H. (1988). Supercritical fluid chromatography: a new technique for AOAC. *Milchwissenschaft* 71, 451.
- Koinecke, A., Kreuzig, R. y Bahadir, M. (1997). Effects of modifiers, adsorbents and eluents in supercritical fluid extraction of selected pesticides in soil. *Journal of Chromatography A*, 786(1): 155-161.
- Kreuzig, R., Koinecke, A., Bahadir, M. (2000). Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 43(1-3): 403-409.
- Kuo, L. y Zhenming, X. (2019). A Review of Current Progress of Supercritical Fluid Technologies for E-waste Treatment, *Journal of Cleaner Production*. Doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.104
- Lafont, J. J., Páez, M. S. y Portacio, A. A.. (2011). Extracción y Caracterización Físicoquímica del Aceite de la Semilla (Almendra) del Marañón (*Anacardium occidentale* L). *Información Tecnológica*, 22(1), 51-58.
- Laitinen, A. (1999). *Supercritical fluid extraction of organic compounds from solids and aqueous solutions*, PhD Thesis, VTT Publications, Technical Centre of Finland, ESPOO.
- Lehotay, S. J. (1997). Supercritical fluid extraction of pesticides in foods. *Journal of Chromatography A*, 785(1-2): 289-312.
- Lesueur, C., Gartner, M., Mentler, A. y Fuerhacker, M. (2008). Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography- ion trap-mass spectrometry. *Talanta*, 75 (1). 284-293.



- Luque de C., M. D. y Garcia, A. L. E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. *Anal. Chim. Acta*, 369, 1–10.
- Madigan, T. M., Martinko, M. J., Dunlap, V. P. y Clark, P. D. (2009). *Biología de los microorganismos*. Editorial Pearson Educación, 12ª edición. Madrid, España.
- McHugh, M., y Krukonis, Y. (1986). *Supercritical fluid extraction. Principles and practices*. Butterworth, Stoneham, Massachusetts, Estados Unidos.
- Mendez, V. R., Gomez, R. P., Ledezma, L. J. I., y Cenicerros, G. C. M. D. C. (2013). Manejo integral de los recortes de perforación de la industria petrolera en Tabasco. *CIBA Revista Iberoamericana de las Ciencias Biológicas y Agropecuarias*, 2(4), 18-37.
- Mérida, J. y Rodríguez F. (2011). *Biorremediación de lodos de recortes de perforación base aceite, contaminados con hidrocarburos mediante un consorcio bacteriano y la adición de ácidos húmicos como surfactantes*. Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima. 4SIIR. ISBN 978-607-607-015-4. 560-569 p.
- Meskar, M., Sartaj, M. e Infante S. JA. (2018). Optimization of operational parameters of supercritical fluid extraction for PHCs removal from a contaminated sand using response Surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3083–3094. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.048>
- Motohashi, N., Nagashima, H. y Párkányi, C. (2000). Supercritical fluid extraction for the analysis of pesticide residues in miscellaneous samples. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 43(1-3): 313-328.
- NMX-AA-134-SCFI-2006. (2006). *Suelos – hidrocarburos fracción pesada por extracción y gravimetría*. Método de prueba, Diario Oficial de la Federación. 19 de septiembre de 2006. México, D.F.
- NMX-AA-145-SCFI-2008. (2009). *Suelos hidrocarburos fracción media por cromatografía de gases con detectores de ionización de flama*. Método de prueba, Diario Oficial de la Federación. 02 de marzo de 2009. México, D.F.
- Ojeda, M. ME., Padilla, A. A., Córdova, B. Y., González, D. A. y Ojeda, M. UM (2017). *Restauración biológica de recortes de perforación contaminados con petróleo mediante Bacillus subtilis y Azospirillum lipoferum*. Laboratorio de Biotecnología, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; Corporativo de servicios ambientales y Universidad Popular de la Chontalpa. Tabasco
- Ordóñez, A. F., Rojas, N. Y., Parada, F., y Rodríguez, I. (2006). Estudio comparativo de la extracción de cafeína con CO_2 supercrítico y acetato de etilo. *Revista de Ingeniería*, 24, 34-42.
- Palmer, M. V. y Ting S. S. T. (1995). Applications for Supercritical fluid technology in food processing. *Food chemistry*, 52, 345-352
- Paz, A. (2001). *Estudio experimental para la regeneración de aceites automotrices usados mediante la extracción supercrítica*. Tesis Doctoral. México.
- PEMEX. (2010). NRF-261-PEMEX-2010. *Manejo integral de recortes impregnados con fluidos de control base aceite, generados durante la perforación y mantenimiento de pozos petroleros*. Comité de normalización de Petróleos Mexicanos y organismos subsidiarios. México. 29 p.



- PEMEX. (2017). El petróleo bajo la lupa. Recuperado de <https://www.pemex.com/busquedas/default.aspx?q=perforacion>
- Pozzo, M. (2000). *Diseño y ejecución de un plan de biotratamiento para residuos (cortes) de perforación de la actividad petrolera por la metodología de biodegradación con bioaumentación*. Memorias del XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro. 22 p.
- Ramírez, E. O. (2014). *Manejo, clasificación y disposición de residuos peligrosos (Cortes de perforación base aceite) en plataformas petroleras*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. Recuperado el 18 de noviembre de 2017 de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/4036/OMAR%20RAMIREZ%20ESPIRITU%20TESIS.pdf?sequence=1>
- Ramos, R. H. (2000). *Conversion de recortes de perforación en energía y materia prima para la industria del cemento*. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, facultad de ingeniería. México, D.F.: Dirección Nacional de bibliotecas de la UNAM. <http://132.248.9.195/pd2000/281843/Index.html>
- Restrepo, D. A. M., Londoño, L. J., González, A. D., Benavides, P. Y., y Cardona S. B. L. (2012). Comparación del aceite de aguacate variedad Hass cultivado en Colombia, obtenido por fluidos supercríticos y métodos convencionales: una perspectiva desde la calidad. *Revista Lasallista de Investigación*, 9(2).
- Reverchon, E. (1997). Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercritical Fluids*, 10 (1), 1–37.
- Rissato, S. R., Galhiane, M. S. (2005). Multiresidue analysis of pesticides in soil by supercritical fluid extraction/gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(1): 62-69.
- Rosa, P. T. V. y Meireles, M. A. A. (2005). Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *J. Food Eng*, 67, 235-240.
- Rourke, O. C. (2003). *Just oil the distribution of environmental and social impacts of oil production and consumption*.
- Rozzi, N. L. y Singh, R. K. (2002). Supercritical Fluids and the Food Industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1, 33-44.
- Ruíz, S. P. (1996). *Aplicación del dióxido de carbono supercrítico al procesado de alimentos: nata, subproductos del refinado de aceites vegetales y zumo de naranja*. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de farmacia. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Sahena, F., Zaidul, I., Jinap, S., Karim, A., Abbas, K., Norulaini, N. y Omar, A. (2009). Application of supercritical CO_2 in lipid extraction – A review. *Journal of Food Engineering*, 95, 240-253.
- Sakai, M., Hayakawa, Y., Funada, Y., Ando, T., Fukusaki, E., Bamba, T. (2019). Development of a practical online supercritical fluid extraction–supercritical fluid chromatography/mass spectrometry system with an integrated split-flow method. *Journal of Chromatography A* <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.044>



- Sánchez, M. D. M., Mantell, C., Rodríguez, M., Martínez, O. E., Lubian, L. M. y Montero, O. (2005). Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophylla from *Nannochloropsis gaditana*. *Journal Food Eng*, 66, 245-251
- Schantz, M. M., Bfwadt, S., Benner, B. A., Wise, S. A. y Hawthorne, S.B. (1998). Comparison of supercritical fluid and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials. *Journal of Chromatography A*, 816, 213–220.
- Schneider, G.M. (1978). Physical-chemical principles of extraction with above-critical gase. *Angew. chem.*, 90, 762.
- Schomburg, G. (1990). *Gas chromatography*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, *que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis*. Diario Oficial de la Federación, 31 de diciembre de 2002. México, D.F. México.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, *que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación*. Secretaria del medio ambiente y recursos naturales. Diario oficial de la federación, 29 de marzo de 2005. México, D.F.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). *Plan de manejo de recortes de perforación en el estado de Tabasco*. Recuperado el 18 de septiembre de 2017 de <http://unicesar.ambientalex.info/infoCT/PM%20recortes%20de%20perforacion.pdf>
- Smith, R. M. (2002). Extractions with superheated water. *Journal Chromatography A*, 975, 31–46
- Solís, J. A., Amador, C., Hernández, M. R. y Hernández, M. R. (2010). Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de “almendra” de guanábana (*Annona muricata*, L). *Grasas y Aceites*, 61(1), 58-66.
- Tita, G., Cornejo, M. y Ambrogi, A. (2010). Diseño y construcción de una planta piloto multipropósito de CO_2 supercrítico. Facultad de Ingeniería e Informática UCASAL. *Cuadernos de la Facultad n. 5*.
- Tonthubthimthong, P., Chuaprasert, S., Douglas, P., y Luewisutthichat, W. (2001). Supercritical CO_2 extraction of nimbin from neem seeds an experimental study. *Journal Food Eng*, 47, 289-293
- Tuboscope México, S. A. de C. V. (2017). *Sistema de tratamiento indirecto de recortes de perforación impregnados con fluidos de emulsión inversa, base aceite*. Recuperado el 16 de septiembre de 2017 de <http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/ver/estudios/2004/30V E2004I0030.pdf>
- Vagi, E., Simandi, B., Suhajda, A. y Hethelyi, E. (2005). Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. *Food Research International*, 38, 51–57.



- Velasco, R. J., Villada, H. S., y Carrera, J. E. (2007). Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria. *Información tecnológica*, 18(1), 53-66.
- Vinatoru, M. (2001). An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 303–313
- Wijngaard, H., Hossain, M., Rai, D. K. y Brunton, N. (2012). Techniques to extract bioactive compounds from food by-products of plant origin. *Food Research International*, 46, 505-513.
- Yépez, B. (2010). *Aplicación de la tecnología de fluidos supercríticos*. 1-2. (www.utadeo.edu.co/programas/pregrados/.../alimentica_9_art1.pdf, Ed.) Bogotá, Disponible en: Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Zardan, A. MA. (2014). Guía de tecnologías apropiadas para el tratamiento de los recortes de perforación de pozos petroleros y gasíferos en Bolivia. Tesis de grado, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas, Villahermosa, Tabasco.
- Zegarra, H., Ríos R., Rojas, N. J. R., Roldán, R. T. M. y Fernández, L. (s.f.). Tratamiento de residuos de lodos de perforación en columnas de suelo (lisímetros). Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F. 1 p.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



IX. ANEXO

En la tabla se muestran los resultados de las extracciones realizadas por triplicado para cada corrida.

Presión (psi)	Temperatura (°C)	HTP (mg/kg)	HFP (mg/kg)	HFM (mg/kg)
2380	80	6893.26	2113.01	30353.67
2380	80	6364.04	2797.68	16396.01
2380	80	6123.80	2941.72	18238.03
3000	60	11834.07	4023.30	29400.93
3000	60	11857.25	4067.38	28676.10
3000	60	12151.95	7195.70	37348.90
3000	100	10190.84	3681.18	31806.10
3000	100	9978.29	4599.99	25328.37
3000	100	10673.65	4254.56	22795.96
4500	52	14347.29	5069.77	32021.02
4500	52	14102.66	7632.76	35399.08
4500	52	14537.56	5454.26	28072.33
4500	80	16508.15	3610.42	26950.68
4500	80	15625.66	7758.83	29449.21
4500	80	16613.72	5639.01	40792.61
4500	109	19255.68	8318.45	27749.66
4500	109	19367.76	9102.85	34414.29
4500	109	18320.04	6241.64	22564.93
6000	60	19135.62	7293.07	40153.74
6000	60	20773.56	7833.45	23963.25
6000	60	20821.34	9765.20	31133.65
6000	100	21445.94	4599.51	27919.22
6000	100	21230.10	7982.51	26882.74
6000	100	21849.94	6908.09	27262.27
6622	80	20162.25	5211.86	30712.96
6622	80	18447.31	8976.97	26545.35
6622	80	18926.13	6641.03	30832.76