

EL FRUTO DEL DIVIDIVE

Propuesta para su aprovechamiento integral desde el ámbito de la perforación petrolera, del alimento forrajero y el desarrollo socio-ambiental

Miguel Ángel Pérez Cisneros



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Autoridades universitarias

Rector

Mario Bonucci Rossini

• **Vicerrectora Académica**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Vicerrector Administrativo**

Manuel Aranguren Rincón

• **Secretario**

José María Andérez Álvarez

**SELLO EDITORIAL PUBLICACIONES
DEL VICERRECTORADO ACADÉMICO**

• **Presidenta**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Coordinadora**

Marysela Coromoto Morillo Moreno

• **Consejo editorial**

Patricia Rosenzweig Levy

Marysela Coromoto Morillo Moreno

Marlene Bauste

María Teresa Celis

Francisco Grisolia

Jonás Arturo Montilva

Joan Fernando Chipia L.

María Luisa Lazzaro

Alix Madrid

**COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES**

Sello Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico

Los trabajos publicados en esta colección han sido rigurosamente seleccionados y arbitrados por especialistas en las diferentes disciplinas.

**COLECCIÓN TEXTOS
UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES**
Sello Editorial Publicaciones
Vicerrectorado Académico

El fruto del dividive. Propuesta para su aprovechamiento integral desde el ámbito de la perforación petrolera, del alimento forrajero y el desarrollo socio-ambiental

Primera edición digital, 2022

© Universidad de Los Andes Sello
Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico
de la Universidad de Los Andes
© Miguel Ángel Pérez Cisneros

Hecho el depósito de ley
Depósito Legal: ME2022000198
ISBN: 978-980-11-2105-3

ISBN: 978-980-11-2105-3



Corrección de estilo:

Carlos Perdomo Ramírez

Diagramación:

Miguel Ángel Pérez Cisneros

Marysela C. Morillo Moreno

Imagen de la portada:

Miguel Ángel Pérez Cisneros

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia, Edificio
Central del Rectorado, Mérida,
Venezuela.

publicacionesva@ula.ve

publicacionesva@gmail.com

<http://www2.ula.ve/publicaciones/academico>

<http://bdigital2.ula.ve/bdigital/>

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra sin la autorización escrita de los autores y editores.

Editado en la República Bolivariana de Venezuela

COLECCIÓN DE TEXTOS UNIVERSITARIOS

Esta colección contempla la edición de textos académicos que sirven de apoyo docente en las áreas del conocimiento existentes en la Universidad: Ciencias Humanísticas y Sociales, las Ciencias Naturales, la Ingeniería y la Tecnología, la Medicina y las ciencias de la salud y las ciencias agrícolas.

Entre los objetivos específicos de esta colección resaltan:

- Estimular la edición de libros al servicio de la docencia.
- Editar la obra científica de los profesores de nuestra Casa de Estudios.
- Publicar las investigaciones generadas en los centros e institutos de investigación.

Hasta ahora, un número considerable de textos universitarios ha sido publicado por miembros de nuestra planta profesoral, obras de las que se han beneficiado por igual estudiantes y docentes, en la búsqueda del mejoramiento de la calidad de nuestra educación de pre y posgrado.



**UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES**



**PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO**

El fruto del dividive

Propuesta para su aprovechamiento integral
desde el ámbito de la perforación petrolera,
del alimento forrajero y el desarrollo
socio-ambiental



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO

MÉRIDA, 2022 - VENEZUELA

El fruto del dividive

Propuesta para su aprovechamiento integral
desde el ámbito de la perforación petrolera,
del alimento forrajero y el desarrollo
socio-ambiental

Miguel Ángel Pérez Cisneros

COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:
Ciencias Naturales

Sello Editorial Publicaciones del Vicerrectorado
Académico

Universidad de Los Andes

Dedicatoria

A mi esposa Dollys Hurtado por todo su apoyo,
eternamente agradecido.

A Sarah Gabriela Pérez, mi preciosa hija.

Agradecimiento

A la Dra. Griselda Ferrara de Giner, docente, investigadora incansable y de rigurosidad académica excepcional, quien le dedicó muchas horas a la lectura del manuscrito. Muchas gracias.

A mis compañero de trabajo, MSc. Richard Rengifo, por su apoyo y amistad.

A la comunidad organizada de Boquerón, estado Anzoátegui y a la líder de la comunidad, la profesora Sor Lanza, por su valiosa participación en esta investigación. Mi eterno agradecimiento.

Al Sello Editorial Publicaciones del Vicerrectorado Académico de la Uniersidad de Los Andes –ULA–, por la oportunidad de presentar el manuscrito ante la comunidad universitaria. Muchas gracias.

"Lo que distingue las mentes verdaderamente originales no es que sean las primeras en ver algo nuevo, sino que son capaces de ver como nuevo lo que es viejo, conocido, visto y menospreciado por todos."

Nietzsche.

CONTENIDO

PRÓLOGO	09-12
----------------------	-------

CAPÍTULO 1	Productos forestales no madereros. Miguel Pérez.....	13-30
-------------------	---	-------

CAPÍTULO 2	Los taninos, un recurso natural renovable. Miguel Pérez.....	31-52
-------------------	---	-------

CAPÍTULO 3	Árbol de dividive. Miguel Pérez.	53-72
-------------------	--	-------

CAPÍTULO 4	Operaciones de perforación petrolera y gasífera. Miguel Pérez.....	73-156
-------------------	---	--------

CAPÍTULO 5	Evaluación físico-química, bromatológica, defloculante, antioxidante y ecotoxicológica del tanino dividive. Miguel Pérez.....	157-274
-------------------	---	---------

CAPÍTULO 6	Experiencia de producción de polvo tánico de dividi-	
	ve a escala piloto y evaluación en pozos petroleros	275-296
	Miguel Pérez.....	

REFERENCIAS	297-329
--------------------------	---------

EL AUTOR	330
-----------------------	------------

PRÓLOGO

Desde épocas ancestrales nuestra especie, homo sapiens, ha tenido que lidiar con el ambiente para su sobrevivencia. Los recursos necesarios para todas las actividades humanas nos lo proporcionan los sistemas ambientales que conforman nuestro entorno. A pesar de tal dependencia con el ambiente, que debería colocar a los seres humanos en una posición más protectora con nuestra fuente de recursos, por el contrario hemos sido actores de innumerables actos de depredación ambiental, muchos de ellos irreversibles.

Aunque, desde la segunda mitad del siglo XX ha habido avances en lo relativo a la búsqueda de un desarrollo sostenible donde la protección y conservación de los ecosistemas conforma uno de los pilares de ese modelo económico, también es verdad que aún estamos lejos de alcanzar plenamente ese objetivo. No obstante, estamos en una época de cambios relevantes en relación al comportamiento de los seres humanos frente a su entorno y por eso se mantiene la esperanza de conseguir la tan deseable meta de un desarrollo sostenible para el planeta.

El uso de las tecnologías más limpias en los procesos industriales es una de las formas de abordar la búsqueda de un desarrollo sostenible. Esto incluye el uso de insumos amigables con el ambiente en el proceso de manufactura de los bienes que requerimos. En el caso de la industria petrolera, con tantas aristas en lo que se refiere a su potencial degradante del ambiente, una de ellas es la referida al proceso de perforación, parte esencial en la búsqueda de hidrocarburos (petróleo y gas) en el subsuelo. En esta fase de la operación de extracción, una vez construido el pozo, se requiere para su buen funcionamiento un fluido de

perforación que incluye entre varios aditivos necesarios para cubrir requerimientos diversos, un producto que sea defloculante o dispersante que evite el incremento de la viscosidad y geles del fluido. En la actualidad la industria nacional usa taninos modificados químicamente y lignosulfonatos, productos químicos que cumplen con la función asignada, pero al mismo tiempo ocasionan impactos ambientales negativos y no se producen en el país, requiriéndose su importación.

El autor de esta obra, que por años ha enfocado sus intereses profesionales hacia la investigación y desarrollo de productos de bajo impacto ambiental para la perforación en el área petrolera, se planteó la búsqueda de una alternativa al uso de los productos químicos usados convencionalmente en la industria petrolera nacional e internacional en la fase de extracción y que presentan las debilidades señaladas anteriormente.

En este escrito, se plasma la investigación realizada por el autor en torno a los frutos del árbol de dividive (*Caesalpinia coriaria*), que son fuente de taninos hidrosolubles. Estos taninos no requieren de modificación química alguna para ser utilizados en las operaciones de perforación petrolera como aditivo defloculante atóxico en los fluidos de perforación base agua y se muestran los excelentes resultados obtenidos desde el punto de vista de su capacidad defloculante.

A lo largo de los capítulos del libro se presentan con profusión de detalles las bases del comportamiento químico de los taninos en general y del extraído de los frutos secos del árbol dividive en particular, motivación principal de la publicación. Este árbol es un producto forestal no maderero que prolifera en extensas áreas ocupadas de manera natural por esta especie vegetal, principalmente en las regiones oriental y centro-occidental del país. Se presentan las experiencias de laboratorio realizadas para llegar a los promisorios resultados del uso del tanino extraído del dividive como aditivo defloculante y antioxidante

de los fluidos de perforación petrolera base agua. Así mismo las experiencias para la comprobación de su inocuidad ecotoxicológica, una propiedad que le confiere una ventaja competitiva frente a productos con impactos negativos sobre el ambiente. Se culmina el trabajo con un logro trascendente para confirmar los resultados de laboratorio, como fue la evaluación del comportamiento del tanino a escala de campo, aplicándolo en varios pozos petroleros en plena producción, los cuales estaban ubicados en la zona de Orocuai y Santa Rosa en las cercanías de la ciudad de Anaco.

Como parte sustancial del trabajo realizado se detalla la manera como la comunidad rural de Boquerón (Edo. Anzoátegui) se organizó para obtener en escala piloto-artesanal el polvo tánico usado en las experiencias de campo determinantes para conocer el desempeño a escala real del producto y cuyos requerimientos en términos de cantidades eran sustancialmente mayores a los de la etapa de laboratorio del proyecto. Por ello se requería contar con algún proveedor del tanino en polvo, proveniente del árbol de dividive que pudiera suministrarlo. Se conjugó la cercanía de la comunidad rural con la zona donde estaban situados los pozos que servirían de base a la experimentación en escala real y la buena disposición de los integrantes de Boquerón a integrarse a un proyecto de esta naturaleza.

La zona donde se asienta la comunidad de Boquerón contaba con árboles silvestres de dividive con una densidad adecuada, lo que permitió que el aprovechamiento y valorización de los frutos silvestres del árbol para la obtención de polvo de tanino que se aplicaría como aditivo defloculante en fluidos de perforación base agua, fuera exitoso.

Los miembros de la comunidad fueron capacitados para la recolección de acuerdo a especificaciones básicas, y para el secado al sol de los frutos maduros, la molienda una vez secos y el tamizado y ensacado con sellado térmico. Para los

lectores del libro será de mucho interés enfrentarse con este emprendimiento, que resultó una experiencia muy exitosa donde se logró generar empleos e ingresos en comunidades rurales con una actividad inscrita en el ámbito del desarrollo sostenible y al mismo tiempo se presentó la factibilidad de usar taninos naturales extraídos del fruto del dividive como producto forestal no maderable de alto valor agregado nacional, que ahorra divisas, disminuye la dependencia tecnológica y crea un vehículo para el desarrollo económico de las comunidades rurales e indígenas de Venezuela.

Finalmente podemos expresar que la experiencia con la comunidad de Boquerón es un punto de partida que abre una oportunidad para involucrar a comunidades rurales e indígenas del país en una actividad sustentable usando un producto forestal no maderero, y valorizando los taninos obtenidos del árbol de dividive para su uso en la industria petrolera.

Dra. Griselda Ferrara de Giner ⁽¹⁾

12 de Octubre de 2021

⁽¹⁾ Ingeniero químico, Universidad Central de Venezuela (UCV); Magíster Scientiarum en Ingeniería Sanitaria-Calidad del Agua y Doctor en Ciencias de la Ingeniería en la misma universidad. Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la UCV. Jefe del Laboratorio de Química Sanitaria del Dpto. Ing. Sanitaria y Ambiental-UCV. Autora y coautora de más de 100 trabajos en revistas técnicas especializadas y presentación en congresos nacionales e internacionales en su área de competencia. Individuo de Número. Sillón XII, de la Academia Nacional de la Ingeniería y el Hábitat (ANIH).

CAPÍTULO 1

PRODUCTOS FORESTALES NO MADEREROS

Miguel Pérez

Oportunidad de Competir en el Mercado Mundial de las Sustancias Tánicas, el PFNM tanino Dividive

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés), define a los Productos Forestales No Madereros o Maderables (PFNM), como aquellos bienes de orígenes biológicos vegetales distintos de la madera, procedentes de los bosques, áreas forestales, plantaciones comerciales y de árboles fuera de los bosques (FAO, 1999).

Desde tiempos inmemorables, las comunidades nómadas, rurales e indígenas en el ámbito mundial deben su subsistencia a la explotación y recolección de los productos forestales madereros y no madereros de forma

silvestre (Tewari y Campbell, 1995, Mukerji, 2006, Shanley y Pierce, 2002, García y Polania, 2007). En la actualidad el aprovechamiento de los PFNM no difiere mucho de las prácticas ancestrales, salvo de la sofisticación del comercio a escala global, la cadena de valor, las regulaciones sanitarias y ambientales (Wong y Thornber, 2001).

En el Gráfico N° 01, una clasificación general de los PFNM ilustra el contexto de la gran variedad y diversidad de los productos forestales.

Partiendo de la premisa de que “la comercialización de PFNM es una actividad transparente, equitativa y sostenible que produce un impacto positivo en la reducción de la pobreza, la igualdad entre los géneros y el acceso, la tenencia y el manejo de los recursos” (Marshall, Rushton y Schreckenberg, 2006), la gestión de los PFNM ha desempeñado una extraordinaria labor en el desarrollo económico de las comunidades locales y de las naciones (Farrington, Slater y Holmes, 2004), cuidando los aspectos socio-cultural y conservacionistas. Sin embargo no todo ha sido de igual manera en las distintas regiones del mundo, el mal manejo en la gestión de los PFNM ha afectado a la fauna y la flora de los bosques. Las plantas como ser vivo exhiben un cúmulo de rasgos biológicos, bioquímicos y físicos que permiten mejorar las respuestas positivas para la valorización y el aprovechamiento sostenible, aunque un mal manejo de las plantaciones y del bosque puede perjudicar a la especie y al ecosistema, de allí lo necesario de la evaluación del impacto ambiental del recurso.

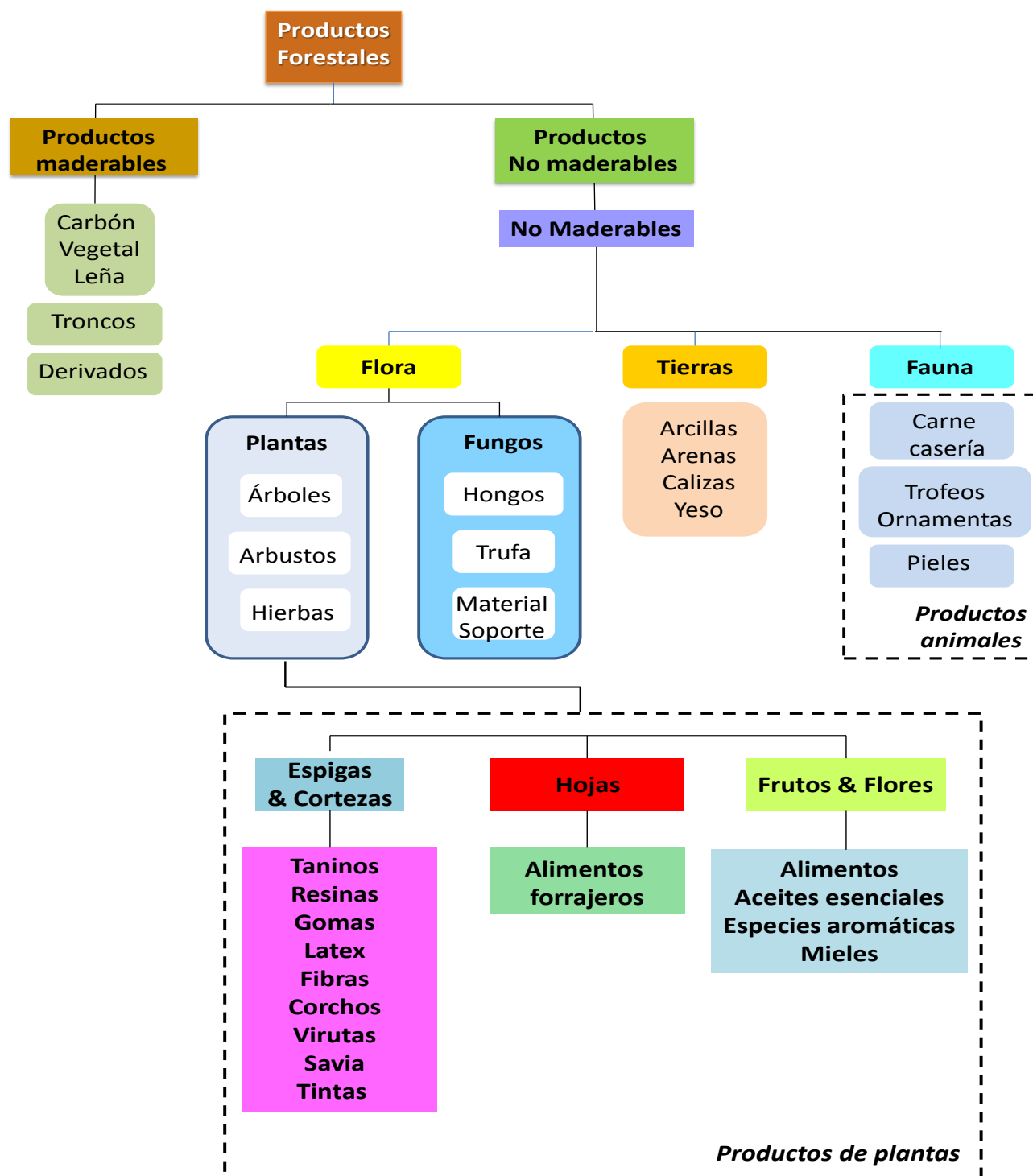


Gráfico N° 01. Clasificación general de los PFNM.

Fuente. FAO (1999)

Es recomendable evaluaciones cortas y precisas realizadas por expertos a modo de evitar burocratismo y desánimo en las comunidades (Peters, 1996, FAO, 2000, Soehartono y Newton, 2001, Sheil *et al.*, 2002, Zuidema y Boot, 2002, Ticktin *et al.*, 2002, Siebert, 2004).

De acuerdo con la FAO, la República Bolivariana de Venezuela ocupó el puesto 5 entre las naciones suramericanas con las mayores tasas de deforestación. El informe de la FAO, 2016, atribuye la tasa de deforestación entre 1990 – 2005 en 7 países de Suramérica a varios factores (véase Gráfico N° 02).

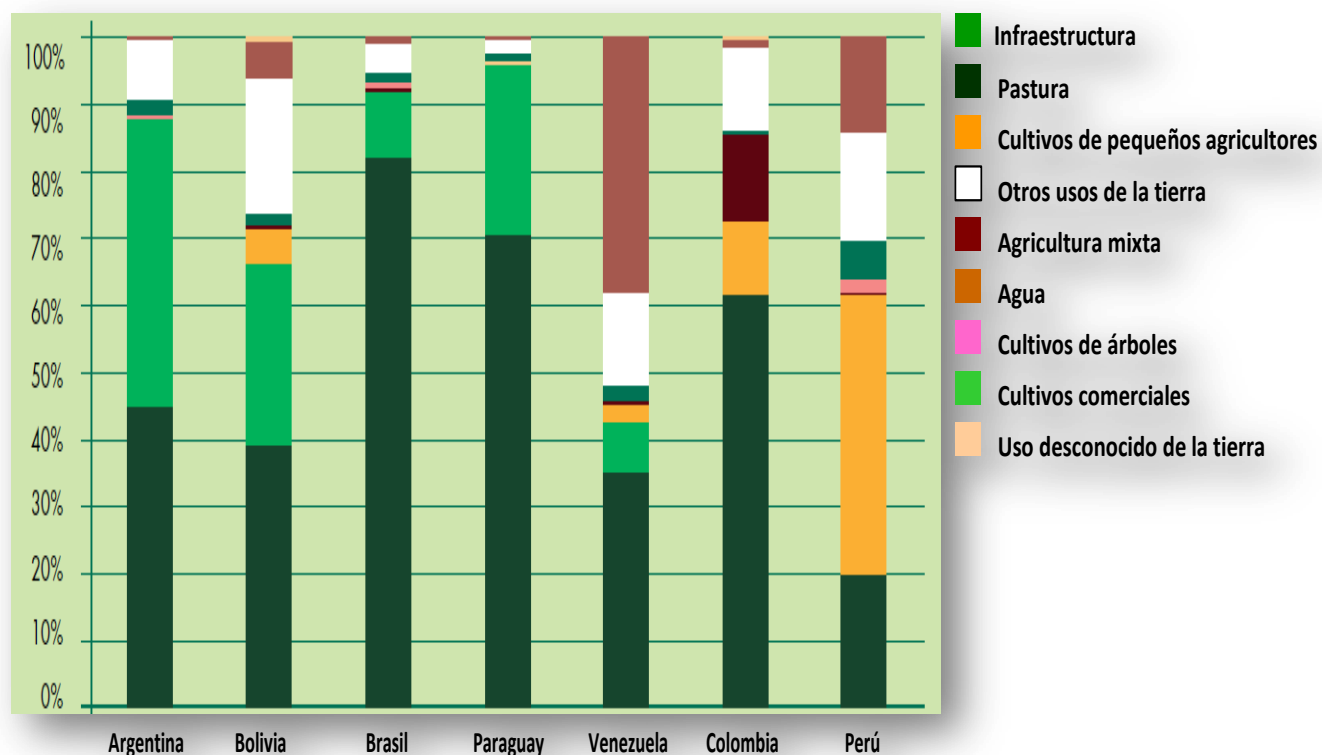


Gráfico N° 02. Tasa de deforestación en 7 países de Suramérica.
Fuente. *State of the world's forest*, FAO (2016).

La seguridad alimentaria y el sano desarrollo de la economía en las comunidades rurales, son los principales motivos que conllevan a los gobiernos a tener y proponer políticas en torno a la agricultura y la gestión forestal (Falconer, 1990, Scoones y Melnyk, 1992, de Beer y McDermott, 1989, Wunder, 2001, Arnold, 2002, NAFRI, 2006). El desarrollo sustentable de los PFSNM está en función del crecimiento económico, la equidad social y el respeto al ambiente (CEPAL, 1993). La bioprospección de los bosques debería ser una actividad importante en la consecución de información valiosa para la toma de decisiones (CAF, 2005). Por ende, los gobiernos locales, estatales, nacionales, universidades, academias, empresas y las comunidades rurales, tienen que trabajar mancomunadamente por lograr una gestión adecuada de los recursos, la educación de la población en cuestiones cooperativistas, empresariales, comerciales y ambientales (Chandrasekharan, 1996, López, 2008, Pérez *et al.*, 2017).

Oportunidad del tanino de dividive para competir en el mercado mundial de las sustancias tánicas naturales

Una de las brechas que mantiene a los países productores de PFSNM fuera de la oferta mundial, es atribuida a la ausencia de investigación básica orientada y apoyo tecnológico. Es paradójico que existiendo instituciones de investigación y técnicos en cada uno de los países con potencialidades

agroforestales y agrícolas, los esfuerzos no inciden significativamente en el mejoramiento continuo de la calidad de vida de las comunidades rurales e indígenas. El reto está en la búsqueda de alternativas creativas e innovativas para promover la integración de las instituciones con su área de influencia, las comunidades y los gobiernos, así como también con los entes financieros públicos y privados nacionales e internacionales (Chandrasekharan, 1996).

El tanino dividive o polvo tánico dividive puede competir con el polvo tánico de tara (*Caesalpinia spinosa*) oriundo de Perú. En la actualidad, Perú es el mayor productor de polvo tánico de tara ($\geq 80\%$ de la producción mundial). Venezuela, no cuenta con empresas productoras y comercializadoras de polvo de taninos y sus derivados, provenientes de ninguna de las especies nacionales. Durante el período colonial de Venezuela, hubo una explotación y comercialización de los frutos y madera de los árboles silvestres de dividive, que fue muy pujante y competitiva. La demanda doméstica actual se encuentra entre 2.100 t y 4.000 t de sustancias tánicas y es satisfecha con importaciones. La industria petrolera nacional consume en sus operaciones de perforación unas 1.300 t de sustancias químicas similares a las tánicas, como aditivos defloculantes. Esta demanda es fluctuante y depende de los planes de perforación de la actividad petrolera. Dentro de este marco, la producción de polvo tánico de dividive pudiera exportarse bajo el concepto de la economía circular y producto multipropósito (véase Gráfico N° 03) hacia los mismos mercados donde participa el polvo tánico de tara, entre los cuales: China, Brasil, Italia, Alemania, entre otros (FIDA, 2004).

Desarrollo autóctono enmarcado dentro del modelo de la Economía Circular

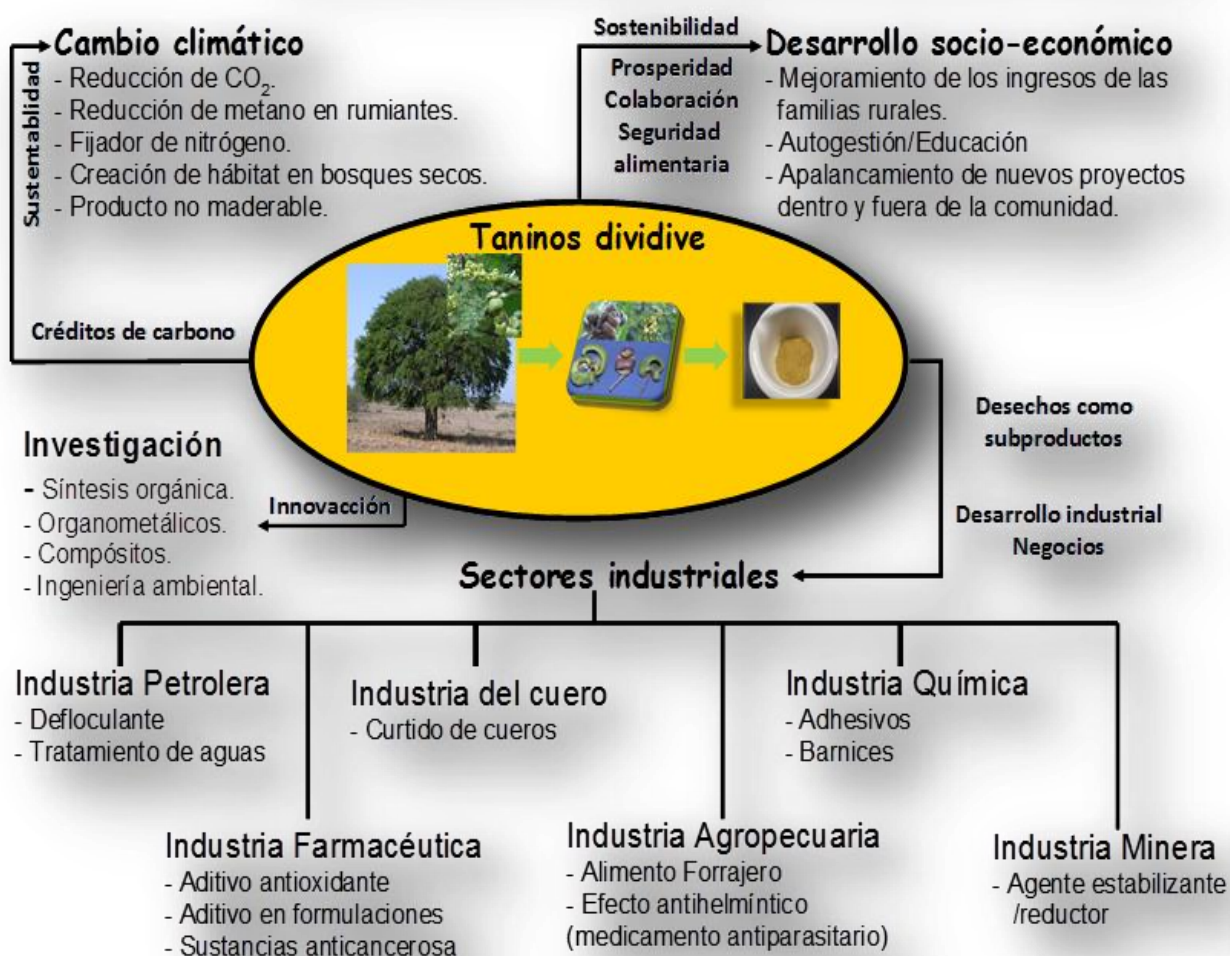


Gráfico N° 03. Esquema de desarrollo del polvo tánico de dividive enmarcado dentro del modelo de la economía circular.

Fuente. Elaboración propia.

Las comunidades organizadas rurales y empresarios de Argentina y Perú por medio de la comercialización de las sustancias tánicas como el quebracho y tara, mantienen una floreciente microeconomía local, mejorando la calidad de vida de los campesinos. En Perú, la actividad de recolección de las vainas de tara, es patrocinada por los productores de taninos a través de cursos y programas de responsabilidad social y microcréditos. Hasta el 2017, se habían beneficiado del ciclo de producción de tara unas 50.000 familias.

El apoyo privado y estatal, le ha permitido a Perú, ofertar en el mercado mundial 23.000 t de polvo tánico de tara (producción promedio por árbol 20 kg vainas), siendo la demanda mundial de unas 80.000 t y en crecimiento, con una demanda mundial insatisfecha de 57.000 t. Los países líderes en la exportación de sustancias tánicas naturales, principalmente para la industria de la curtiembre de cueros, para el período 2007-2014 fueron: Argentina, Sudáfrica, Brasil, Perú, Indonesia, Eslovenia, Italia, USA, India y Tanzania (Tabla N° 01).

Los países líderes en la importación de sustancias tánicas naturales principalmente para la curtiembre de cueros en período 2014 fueron: China, Brasil, Italia, Argentina, México, Alemania, Bélgica, USA, Francia y Uruguay (Gráfico N° 04).

Tabla N° 01. Top 10 de países exportadores de sustancias tánicas naturales (2007 – 2014)

País	Exportación Año 2007 (t)	Exportación Año 2014 (t)	Crecimiento anual (%)	Sustancia Tánica
Argentina	60.000	44.000	-4,5	Quebracho
Sudáfrica	45.000	37.000	-2,6	Acacia/Mimosa
Brasil	40.000	30.000	-4,2	Acacia/Mimosa
Perú	15.000	25.000	7,4	Polvo tánico de tara
Indonesia	14.000	14.000	0,6	Extracto de mangle
Eslovenia	7.000	7.000	-0,9	Castaña
Italia	10.000	6.000	-6,5	Castaña
USA	8.000	6.000	-4,1	Re-exportaciones
India	3.000	4.000	5,0	Acacia/Mimosa
Tanzania	0	2.000	24,9	Acacia/Mimosa

Fuente. Tabla elaborada a partir de datos tomados de Tannin Corp (s.f).

En el 2014 se comercializaron 189.000 t de sustancias tánicas naturales, el polvo tánico de tara representó el 13% del comercio mundial. En el año 2018, el Perú produjo 40.000 t de polvo tánico de tara, abarcando una área de cultivo de 17.000 hectáreas, de las cuales el 80% pertenecen zonas boscosas con árboles silvestres (Yeh y Gayaso-Paz 2019). Las otras sustancias tánicas al igual que el polvo tánico de tara, tienen una determinada procedencia o país de origen, como por ejemplo:

- **Acacia/mimosa** (*Acacia meamsii* y *dealbata*), con el 38% del comercio mundial, participan: Brasil, China, Kenia, India, Sudáfrica, Tanzania y Zimbabue.

- **Quebracho colorado** (Quiebra hacha) (*Schinopsis lorentzii/balansae*), constituye el 28% de participación por América del Sur, siendo las provincias de Chaco y Formosa de Argentina, las de mayor producción. El resto de la producción es compartida con Bolivia y Paraguay.

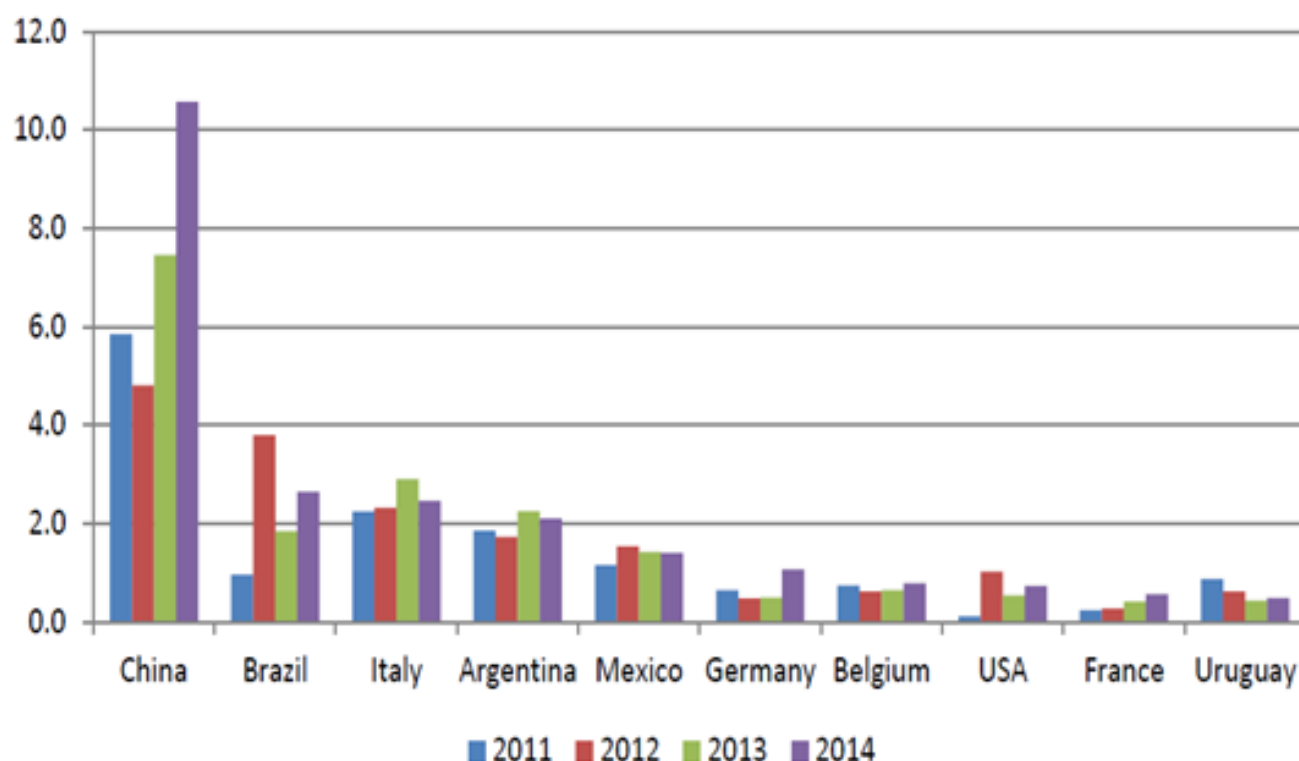


Gráfico N° 04. Top 10 de países importadores de polvo de tara (t x 1000). Fuente. Tannin Corp (s.f).

Según las estadísticas forestales de Argentina 2017, existen tres (3) millones de hectáreas de bosques de quebracho en la provincia del Chaco. Son explotables para la producción de taninos, 250.000 t de madera de quebracho al año y subproductos como el furfural y el alcohol furfurílico. Cuenta con viveros que suministran 200.000 plántulas de quebracho anualmente (Gráfico N° 05).



Gráfico N° 05. Madera y polvo tánico del quebracho colorado.
Fuente. Part of your world (s.f).

- Castañas (árbol de pan) (*Castanea sativa*), producidas en Europa, lado norte del Mar Mediterráneo (principalmente en Italia, Francia, Eslovenia y Croacia). Italia, es la principal productora de este rubro, con 780.000 hectáreas de bosques de castañas. Se destina el 10% de la madera del castaño a la producción de taninos (Gráfico N° 06).



Gráfico N° 06. Frutos del árbol de castaño.

Fuente. Part of your world (s.f).

- La Nuez de Agalla (*Gallnuts*), participó con el 21% del comercio mundial, es un producto nativo de China y el sudeste de Asia. También participan con pequeñas cantidades los siguientes países: Turquía, India, Japón y Corea.

Comportamiento de los precios del polvo tánico de tara en el mercado mundial

El precio del polvo tánico de tara está dictado por la demanda, es decir, la cantidad de oferta, aunque también está influenciado por el éxito de la cosecha. Las cosechas pueden verse afectadas negativamente por el fenómeno de El Niño. Se expone en el Gráfico N° 07, el comportamiento del precio de polvo tánico de tara en el mercado mundial, el cual es muy similar entre los distintos países. Entre el 2008 y el 2009, los precios experimentaron una baja significativa.

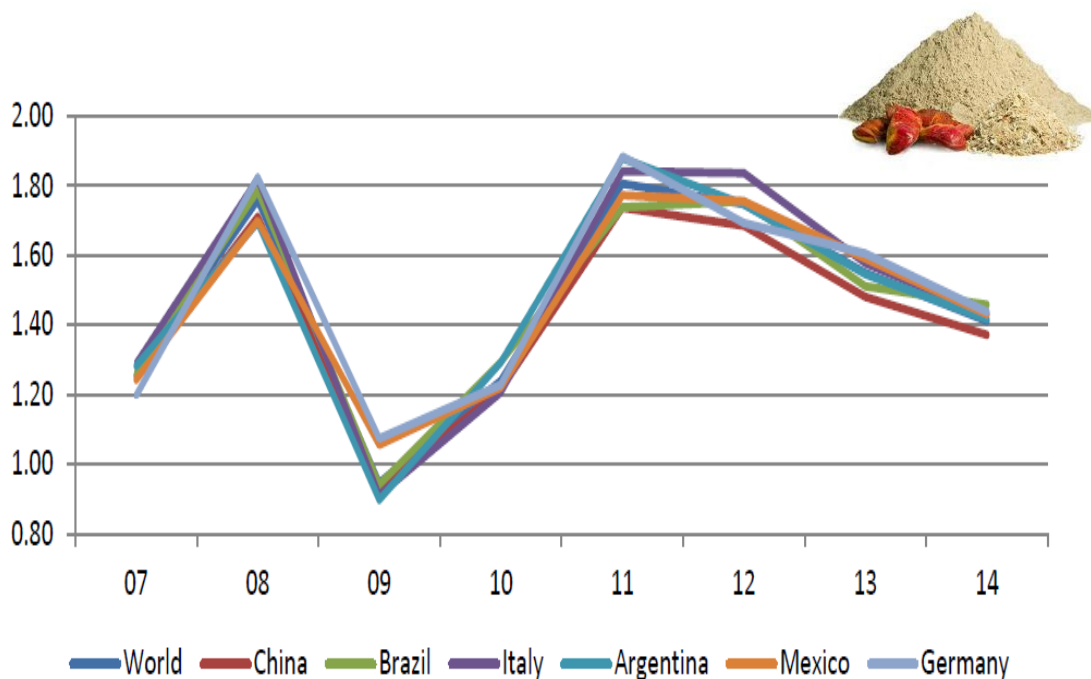


Gráfico N° 07. Comportamiento de los precios de polvo tánico de tara en (US\$/Kg). Fuente. Tannin Corp (s.f).

Estos precios bajos pueden explicar el pico de las exportaciones a China y Brasil en 2010, cuando las empresas intentaron beneficiarse comprando un excedente, antes de que los precios experimentasen un alza entre los años 2008 y 2011. La razón principal de porque el nivel de precios continúa en alza, es causada por la fuerte y creciente demanda de China desde el 2012, para satisfacer la industria de la curtiembre de cueros y la producción de los ácidos gálico y tánico. El precio FOB más alto alcanzado fue de 1,80 US\$/Kg en el 2013. En 2015 la producción peruana de polvo tánico de tara ascendió a 37.000 t, impulsada por un crecimiento promedio anual del 3% desde el 2010 (Promperú, 2011).

El precio promedio FOB del polvo tánico de tara para el año 2014 fue de 1,40 US\$/Kg, alcanzando una venta anual 32.936.049 US\$ (Tabla N° 02).

Los mercados con mayor crecimiento fueron: China, Brasil, Italia y Argentina, que concentraron una oferta exportable de 73% por parte de Perú. EL ritmo de crecimiento para este período fue de 5% y el mayor importador de este rubro para el 2015 fue China con 7.601 t (Promperu, 2011) (Tabla N° 03).

Para el año 2017, China mantiene la mayor participación entre los países importadores de polvo de tara del Perú, con el 35%, seguido de Brasil e Italia con 16% y 13% respectivamente (Yeh y Gayazo-Paz, 2019) (Tabla N° 04).

Tabla N° 02. Exportaciones peruanas de polvo tánico de tara (2010-2014)

País	Ventas FOB 2010 (US\$)	Ventas FOB 2011 (US\$)	Ventas FOB 2012 (US\$)	Ventas FOB 2013 (US\$)	Ventas FOB 2014 (US\$)
China	10.075.719,00	9.500.729,00	7.576.552,00	10.933.231,00	13.750.858,00
Brasil	5.135.287,00	1.659.747,00	6.669.265,00	2.780.226,00	3.860.224,00
Italia	2.786.685,00	4.022.521,00	4.089.947,00	4.456.042,00	3.403.542,00
Argentina	2.750.815,00	3.523.899,00	3.036.030,00	3.527.444,00	3.024.420,00
México	915.650,00	1.703.970,00	2.275.290,00	1.986.515,00	1.751.175,00
Otros	5.410.950,00	9.649.266,00	9.901.767,00	8.088.579,00	7.145.829,00
Total por año	27.075.107,00	30.060.131,00	31.572.842,00	31.772.038,00	32.936.049,00

Fuente. Superintendencia Nacional de Aduanas y de Administración Tributaria (s.f).

Tabla N° 03. Importaciones de polvo tánico de tara (2010-2014)

País	2010 (t)	2011 (t)	2012 (t)	2013 (t)	2014 (t)	2015 (t)
China	8.373	5.502	4.492	7.404	9.971	7.601
Brasil	3.972	955	3.800	1.844	2.648	2.891
Italia	2.312	2.238	2.218	2.822	2.377	3.042
Argentina	2.132	1.876	1.741	2.288	2.132	1.932
España	735	951	1.286	1.243	1.218	1.297
Otros	5.354	7.426	6.897	5.163	5.041	5.976

Nota: Importaciones de polvo tánico de tara (2010-2014).

Fuente. Sistema Nacional de Aduanas y de Administración Tributaria (s.f)

Tabla N° 04. Países importadores de polvo tánico de tara

País	Precio FOB (US\$)x 1000	Participación (%)
China	12,889	35
Brasil	5,869	16
Italia	4,695	13
Argentina	2,470	7
México	2,353	6
Bélgica	932	3
Alemania	818	2
España	733	2
Reino Unido	716	2
Otros (22)	4,881	13

Nota: Países importadores de polvo tánico de tara. Fuente. Promperú (2011).

Enfocados en el mercado chino (cliente más importante para Perú), observamos que no tiene problemas para aceptar la calidad del polvo tánico de tara, la cual es similar al de dividive. El polvo tánico de tara no debe contener sustancias añadidas intencionalmente. Los exportadores deben mostrar las certificaciones fitosanitarias y de seguridad similar al programa de calidad y seguridad de alimentos (SQF, por sus siglas en inglés), requisito de fiel cumplimiento por parte del exportador. En caso de convenios de libre mercado con China deberán revisarse las normas de origen, los códigos arancelarios armonizados y las normas del país importador. En el caso de China, se deben revisar las normas nacionales chinas (GB), las cuales se dividen en normas obligatorias (GB), recomendadas (GB/T) y las guías técnicas de normalización nacional (GB/Z).

En conclusión, la concentración de la demanda de polvo tánico de tara, es predominantemente internacional. China como principal consumidor de este rublo, concentra alrededor de 3.358 curtiembres, con una producción interanual de 204.395.760 millones de pieles (Promperú, 2011). El consumo de taninos por piel, es de 400 g. En el 2016, China requirió de 81.758 t de polvo tánico de tara, mostrando un crecimiento interanual de la demanda de 3,5%.

En concordancia con el desarrollo del mercado de los PFNM, los participantes del XIV Congreso Forestal Mundial celebrado por la FAO en Sudáfrica en el 2015; declararon para la posteridad la siguiente visión 2015-2050.

- “Los bosques son más que los árboles que crecen dentro de su perímetro, ya que constituyen elementos fundamentales de la seguridad alimentaria y de la mejora de los medios de subsistencia. En el futuro, los bosques contribuirán al refuerzo de la capacidad de resiliencia de las comunidades al proveer de alimentos, dendroenergía, lugares de resguardo, forrajes y fibras. Los árboles serán fuente de ingresos y de empleo que permitirán a las comunidades y a las sociedades prosperar, darán albergue a la biodiversidad, y apuntalarán la práctica de una agricultura sostenible y el bienestar humano por medio de la estabilización de los suelos y el clima y la regulación de los flujos hídricos.”
- “Los métodos integrados para el uso de la tierra representan el camino a seguir en lo que respecta a la mejora de las políticas y prácticas destinadas a abordar las causas de la deforestación; la resolución de los conflictos por la tierra; la obtención de toda gama de beneficios de índole económica, social y medio ambiental que derivan de la integración de los bosques con

las actividades agrícolas; y el mantenimiento de los variados servicios forestales dentro el ámbito del paisaje.”

- “Los bosques constituyen una solución esencial a los problemas ligados al cambio climático y a la mitigación de sus efectos. Los bosques que se gestionan de forma sostenible incrementan la resiliencia de los ecosistemas y de las sociedades, y permiten aprovechar de manera óptima la función de los bosques y árboles como sumideros y almacenes de carbono y elementos que asimismo proporcionan otros servicios ambientales.”

CAPÍTULO 2

LOS TANINOS: RECURSO NATURAL RENOVABLE

Miguel Pérez

Los taninos son un grupo diverso de sustancias polifenólicas de origen biogenético del metabolismo secundario de las plantas. Son de sabores amargos, astringentes y tienen la habilidad de combinarse y precipitar las proteínas, alcaloides y gelatinas, diferenciándose de la lignina por estas características (Hagerman y Butler, 1991, Bate-Smith, 1972, Haslam, 1989). En las plantas las sustancias polifenólicas participan en una serie de funciones metabólicas. A modo de ejemplo en el crecimiento, la reproducción, protección ante las enfermedades y las bacterias patógenas, y ante el stress extremo producido por la radiación UV y los predadores (Butler, 1992). Estudios recientes hacen referencia a que los polifenoles contribuyen significativamente a la actividad antioxidante de muchas plantas (Bharathi kumar, 2008).

Los polifenoles como metabolitos secundarios están ampliamente distribuidos en las plantas superiores, especialmente en las familias *Caesalpinaceae*, *Fagaceae*, *Leguminosae*, *Polygonaceae*, *Rhizophoraceae*, *Myrtaceae* y *Melastomataceae* (Kandil, 1999, Harborne y Baxter, 1999, Oszmianski, 2007, Vrhovsek *et al.*, 2006, Balza, 1989, Meyers *et al.*, 2006, Okuda, 1980, Yoshida *et al.*, 2005, Isaza *et al.*, 2005).

Como consecuencia del metabolismo secundario señalado, las plantas vegetales, son capaces de biosintetizar un elevado número de compuestos fenólicos, algunos de los cuales son indispensables para sus funciones fisiológicas. Los compuestos fenólicos se originan principalmente de dos rutas biosintéticas: la vía del ácido siquímico que conduce, mediante la síntesis de aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina), a los ácidos cinámicos y sus derivados (fenoles sencillos, ácidos fenólicos y derivados, cumarinas, ligninas, derivados del fenilpropano y taninos) según con la ruta indicada.

La unidad fenólica puede ser esterificada, metilada y dimerizada con grupos de ésteres y glucósidos (Tsimidou, 1998), creando polifenoles complejos (ejemplo, el ácido elágico es un dímero del ácido gálico y forma los elagitaninos) (Ossipov, 2003). Los taninos son potentes agentes antioxidantes por su capacidad de donar protones o electrones, esta característica antioxidante fue estudiada por quimiluminiscencia (Kinsella *et*

al., 1993, Giurginca *et al.*, 2007). Sin embargo son considerados antinutritivos por su efecto adverso en la digestibilidad de las proteínas. El término tanino se ha utilizado históricamente por el uso empírico que se daba algunos extractos vegetales para el proceso de curtido (Tanning) de las pieles de animales en cuero (curtiembre) (Seguin, 1796) (Gráfico N° 08). En la actualidad, la industria de la curtiembre utiliza sulfato de cromo III (alrededor del 80%) para obtener cueros azules pálidos (wet blue) (restringido por regulaciones ambientales por la formación de cromo VI) (Ozkan, Ozgunay y Kalender, 2015) y algunos taninos naturales para obtener cueros blancos húmedos (wet white) entre los cuales taninos de dividive (*Caesalpinia coriaria*), taninos del castaño (*Castanea satina*), taninos de roble (*Quercus*), taninos del quebracho (*Schinopsis*), taninos del zumaque (*Rhus*), taninos de acacias (*Cassia*), taninos de dividive y la tara (*Caesalpinia coriaria* y *spinosa*), taninos de la algarrobilla (*Balsamocarpon*).



Gráfico N° 08. Curtiembre artesanal con extractos vegetales tánicos.
Fuente. Tannin Corp (s.f).

También se usan en la medicina tradicional (OMS, 2011) como bactericida (Anandhi *et al.*, 2014), para síntesis de macromoléculas aromáticas (Arbenz y Avérous, 2015), en la obtención de ácidos gálico y tánico, en la producción de tintas, colorantes y en la industria petrolera en los fluidos de perforación como aditivos defloculantes.

Clasificación química de los taninos

Los taninos se clasifican de acuerdo con la complejidad de las estructuras químicas que lo forman de la manera siguiente: taninos hidrolizables (galotaninos y elagitaninos), taninos complejos y taninos

condensados (catéquicos y florotaninos) (Freudenberg, 1920, citado en Khanbabaee y van Ree, 2001) (véase Gráfico N° 09). Los taninos estructuralmente menos complejos son los hidrolizables y para uso como aditivos defloculantes en fluidos de perforación base agua no requieren de una modificación química con sales de metales pesados, como si lo necesitan los taninos más complejos.

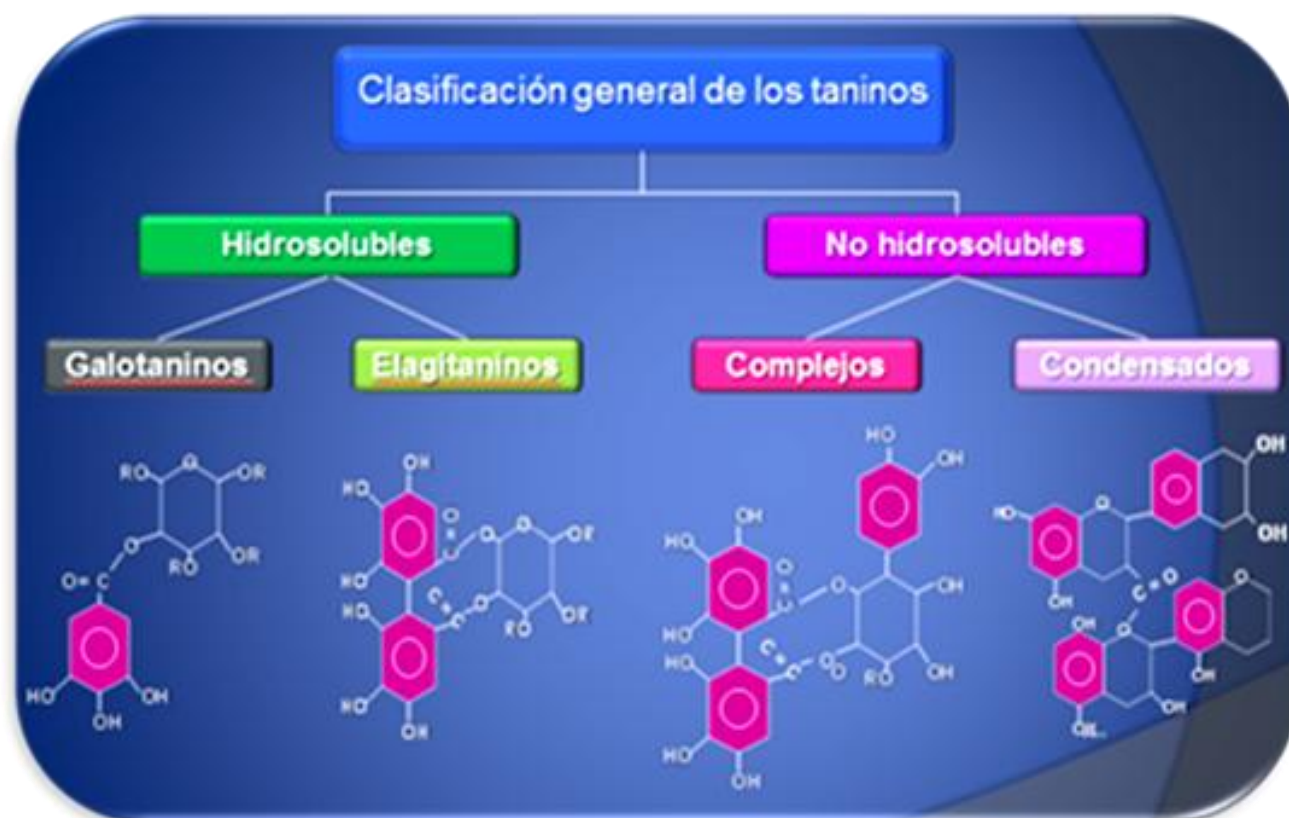


Gráfico N° 09. Clasificación química de los taninos
Fuente. Khanbabaee y van Ree (2001).

Taninos hidrolizables

Este tipo de compuestos polifenólicos son solubles en agua, ácidos y enzimas. Se caracterizan por la acumulación en una misma molécula de tamaño moderado de un número importante de grupos fenólicos con orientación O-dihidroxi u O-trihidroxi (Haslan, 1996). Hasta la fecha se han elucidado un poco más de 750 estructuras de taninos hidrolizables, los cuales son ésteres de ácidos fenólicos (ácido gálico y elágico) con un azúcar (glucosa o un polialcohol) (Okuda y Yoshida, 1995). Todos ellos derivan su parte fenólica por la vía shikímica a partir de la forma enol del ácido 3-dehidroshikímico, el cual se transforma en el precursor, ácido gálico, por acción de la enzima dehidroshikimato deshidrogenada (Ossipov, 2003).

Los taninos hidrolizables tienen un centro estructural con un alcohol polihídrico unido a glucosa y grupos hidroxilo que se encuentran esterificados parcial o completamente, con el ácido gálico o bien con el ácido hexahidroxidifénico, formando galotaninos y elagitaninos, respectivamente. Tras la hidrólisis los galotaninos proporcionan glucosa y ácido gálico (Chung y Wong, 1998) (Gráfico N° 10).

Es por ello que son fundamentadas las acciones biológicas en las diferencias estructurales. La determinación de las estructuras de los taninos hidrolizables ayuda, en gran medida, en el estudio de las posibilidades de transformación química y los productos obtenidos en este proceso.

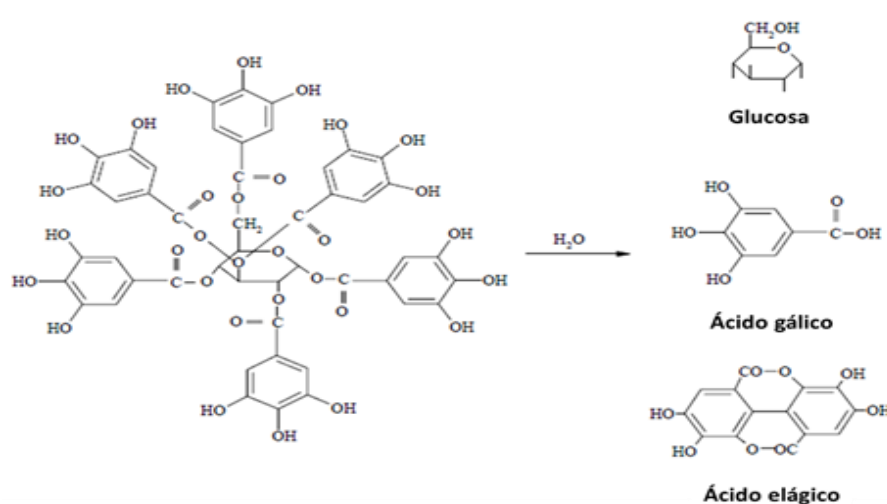
Las principales reacciones degradativas propias de los taninos hidrolizables son las siguientes:

- *Hidrólisis química*: por calentamiento a reflujo, en medio ácido o básico, se produce la ruptura completa de los enlaces ésteres con liberación del poliol y de los ácidos gálico, elágico u otros integrantes de la molécula (Porter, 1989).
- *Hidrólisis enzimática*: se aplica tanto en taninos hidrolizables como en proantocianidinas, se emplea esta enzima obtenida del hongo cultivado en medio enriquecido con ácido tánico (*Aspergillus niger*). La enzima rompe específicamente los galatos para producir ácido gálico.
- *Metanólisis*: se lleva a cabo en medio alcalino, permite la obtención de productos fenólicos metilados y puede contribuir en el rompimiento de los enlaces en ésteres depsídicos.

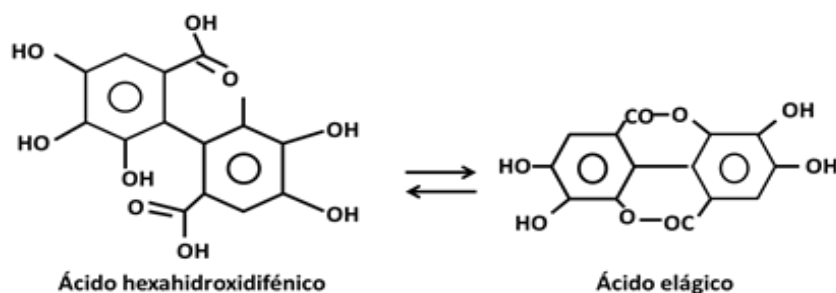
Los taninos hidrolizables se sub-clasifican en:

- Galotaninos: son todos aquellos taninos que tienen unidades del ácido gálico (galoil) acopladas a grupos glucósidos formando ésteres poligálicos de la glucosa. En el espectro de infrarrojo (IR) presenta tres bandas de absorción características: $1.088-1.082\text{ cm}^{-1}$, $872-870\text{ cm}^{-1}$ y $763-758\text{ cm}^{-1}$ (Khanbabae y van Ree, 2001, Giurginca *et al.*, 2007) (Gráfico N° 11).
- Elagitaninos: son taninos muy estables con dos unidades de ácido gálico que se acoplan C-C (dímero o dilactona) y luego a una unidad de glucosa. Son ésteres del ácido hexahidroxidifénico (HHDP, por sus siglas en inglés) (Gráfico N° 12). Los elagitaninos muestran cinco (5) bandas de absorción muy fuertes en el espectro de infrarrojo (IR): $1.615-1.606\text{ cm}^{-1}$, $1.518-$

1.507 cm^{-1} , 1.452-1.446 cm^{-1} , 1.211-1.196 cm^{-1} y 1.043-1.030 cm^{-1} . Esta absorción denominada "huella espectral" es muy distinta en los taninos condensados (Nakagawa y Sugita, 1999, Edelman y Lendl, 2002).



(a)



(b)

Gráfico N° 10. (a) Taninos hidrolizables en medio acuosos pasan a ácidos gálico y elágico, y (b) equilibrio entre los ácidos hexahidroxidifénico y elágico. Fuente. García y Moreno (2002).

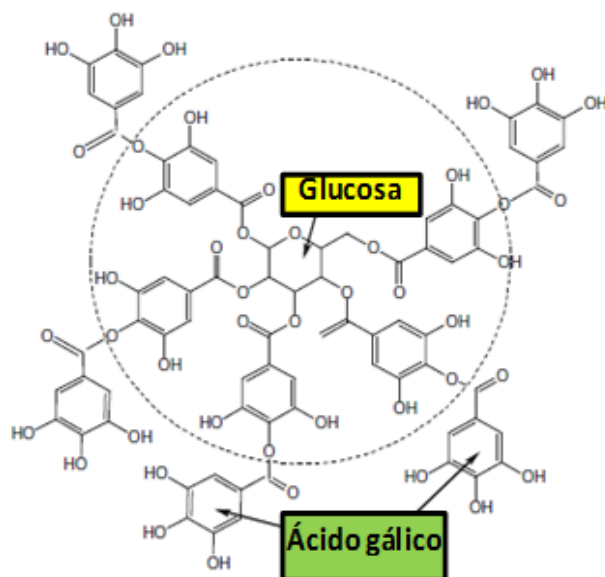


Gráfico N° 11. Estructura del ácido tánico

Fuente. Hagerman & Butler (1991).

Las bandas de absorción características de los taninos hidrolizables (galotaninos y elagitaninos) son dos (2): $1.731\text{--}1.704\text{ cm}^{-1}$ y $1.325\text{--}1.317\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas corresponden al estiramiento vibracional de grupos funcionales carbonilo ($\nu\text{C=O}$) y estiramiento simétrico del enlace ($\delta\text{C-O}$) del grupo funcional éster ($-\text{COOR}$). Sin embargo, todas las especies tánicas naturales exhiben una banda de absorción característica entre 1.518 cm^{-1} y 1.507 cm^{-1} asignada a la vibración por estiramiento de la estructura esquelética aromática (anillos bencénicos) (Edelmann y Lendl, 2002, Ozgunay Sari y Tozan, 2007, Fernández y Agosin, 2007) (véase Tabla N° 05).

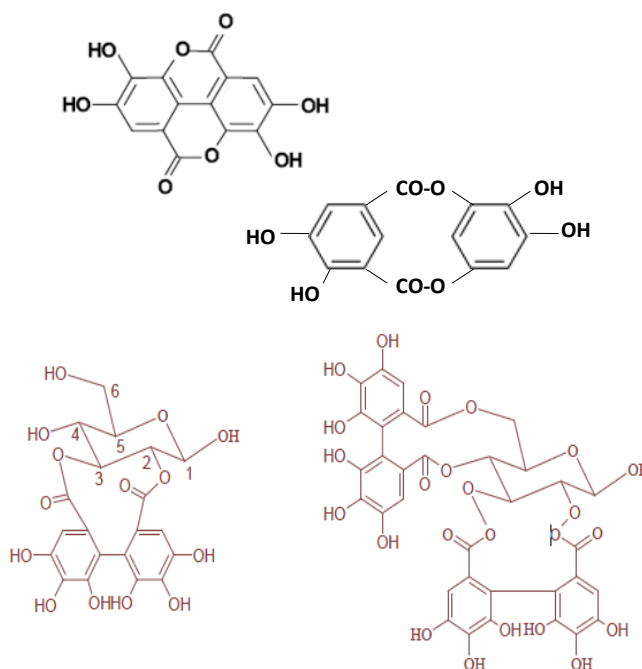


Gráfico N° 12. Estructuras conformadas para el ácido elágico

Fuente. Khanbabaee y Van Ree (2001).

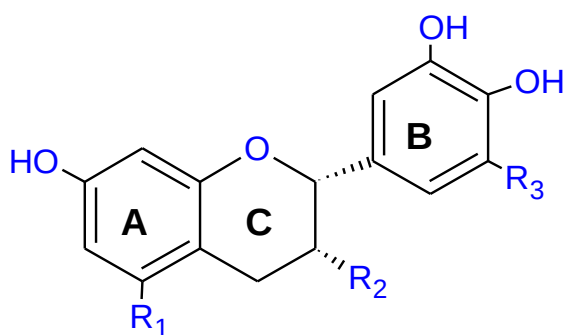
Tabla N° 05. Bandas de absorción FTIR características de tres especies de taninos naturales con alto contenido de taninos hidrolizables

Especie vegetal tánica	Región del espectro de infrarrojo		
	Banda Característica (cm ⁻¹)	Bandas Características (cm ⁻¹)	Bandas Características (cm ⁻¹)
Oak (<i>Quercus montana</i> y <i>velutina</i>)	3.420	1.738, 1.615, 1.514 1.453 y 1.324	1.200, 1.150, 1.114, 1.032, 975, 840 y 813
Valoneea (<i>Quercus macrolepis</i>)	3.422	1.738, 1.612, 1.450 y 1.324	1.200, 1.150, 1.111 1.024, 840 y 765
Chestnut (<i>Castanea dentata</i> y <i>satina</i>)	3.425	1.739, 1.616, 1.452 y 1.321	1.176, 1.037, 900, 866, 818 y 768

Nota: Bandas de absorción FTIR características de tres especies de taninos naturales con alto contenido de taninos hidrolizables. Fuente. Tomado de Giurginca *et al.* (2007).

Los taninos condensados están constituidos por flavonoides, carbohidratos y grupos ácidos de amino e imino (De Bruyne *et al.*, 1999, Hon y Shiraishi, 2001). La estructura básica de los taninos condensados se ilustra en el Gráfico N° 13. En los anillos aromáticos A y B se diferencian por el número de grupos hidroxilo unidos a los mismos, lo cual ha permitido la identificación de cuatro estructuras básicas en las sustancias tánicas (Hemingway, 1989, Ferreira y Bekker, 1996) con las siguientes características estructurales:

- La profisetinidina, reúne al resorcinol en el anillo A y al catecol con el anillo B.
- La prorobinetinidina, compuesta de resorcinol en el anillo A y en el anillo B el pirogalol.
- La procianidina, estructurada en el anillo A por el fluoroglucinol y el catecol en el anillo B.
- La prodelfinidina, reúne el fluoroglucinol en el anillo A y el pirogalol en el anillo B.



Unidad básica de un tanino condensado

R1: OH ; R2: O-galloyl; R3:H = Proantocianidina

R1: OH ; R2: O-galloyl; R3:OH = Prodelfinidina

R1: H ; R2: O-galloyl; R3:H = Profisetinidina

R1: H ; R2: O-galloyl; R3:OH = Prorobinetinidina

Gráfico N° 13. Estructura básica de los taninos condensados.

Fuente. De Bruyne *et al.* (1999).

En el Gráfico N° 14 se exhiben las estructuras de las cuatro sustancias aromáticas que conforman los anillos A y B.

Para la clasificación de las sustancias tánicas, una de las técnicas de análisis instrumental más utilizada ha sido la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Por medio de este análisis cualitativo se han podido identificar los grupos funcionales de las sustancias tánicas naturales permitiendo diferenciar éstas por medio de una caracterización cualitativa de los taninos (Gráfico N° 15).

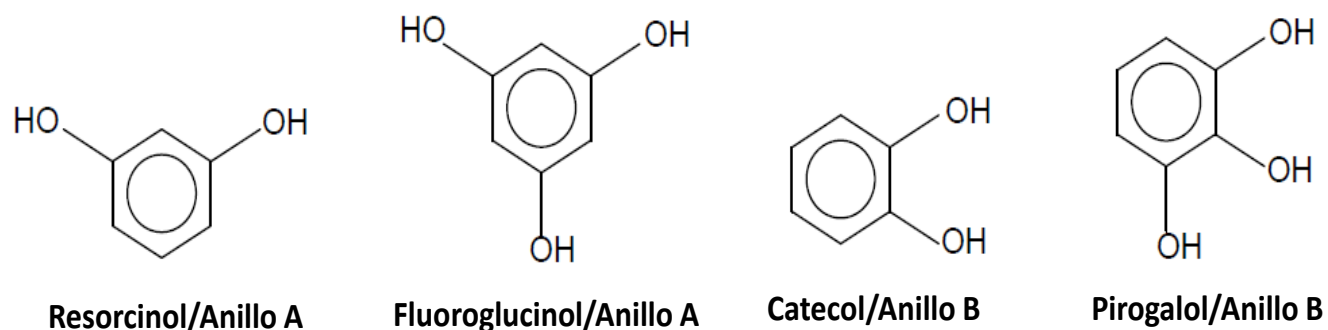


Gráfico N° 14. Sustancias polifenólicas que conforman a los anillos bencénicos A y B. Fuente. Hemingway (1989).

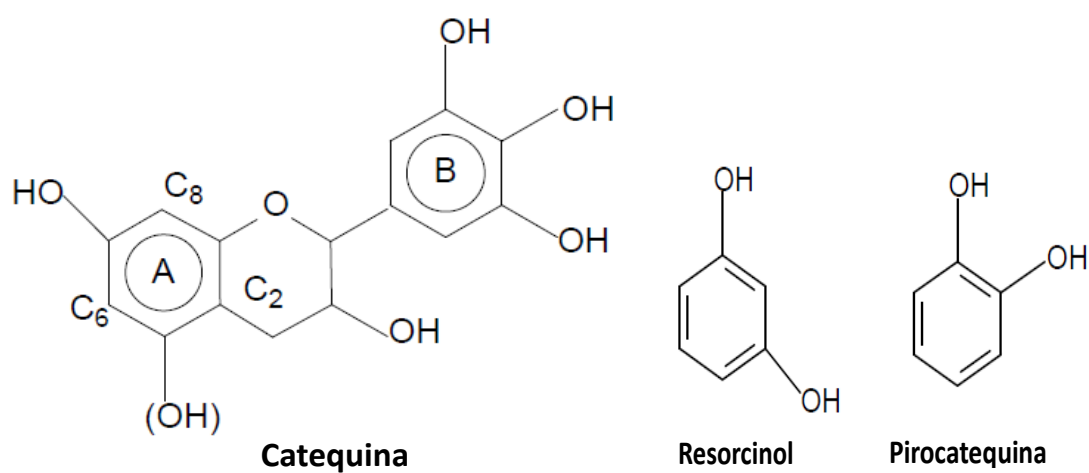


Gráfico N° 15. Estructuras químicas simples de las sustancias tánicas patrones para el análisis por FTIR. Fuente. Hemingway (1989).

El análisis del espectro FTIR de una muestra pura de catequina (Gráfico N° 16) permite distinguir claramente las siguientes bandas de absorción: banda a 3.318 cm^{-1} , atribuible a la vibración de tensión de grupos O-H alifáticos y aromáticos; banda a 3.000 cm^{-1} debida a la vibración de tensión por grupos C-H; desdoblamiento de bandas a 1.600 cm^{-1} y 1.500 cm^{-1} , asignadas a la vibración de tensión de los enlaces C=C aromáticos; banda a 1.455 cm^{-1} característica de la vibración por tensión del enlace C-H de metilos (CH_2 -); banda a 1.367 cm^{-1} inducida por la vibración de tensión del grupo C-O-H de alcohol primario; banda a 1.280 cm^{-1} y 1.144 cm^{-1} , producto de la vibración de tensión del enlace C-O aromático; banda a 1.024 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión C-O de grupos alifáticos y bandas a 900 cm^{-1} , asignadas a la vibración de deformación fuera del plano molecular del enlace C-H (Soto *et al.*, 2005).

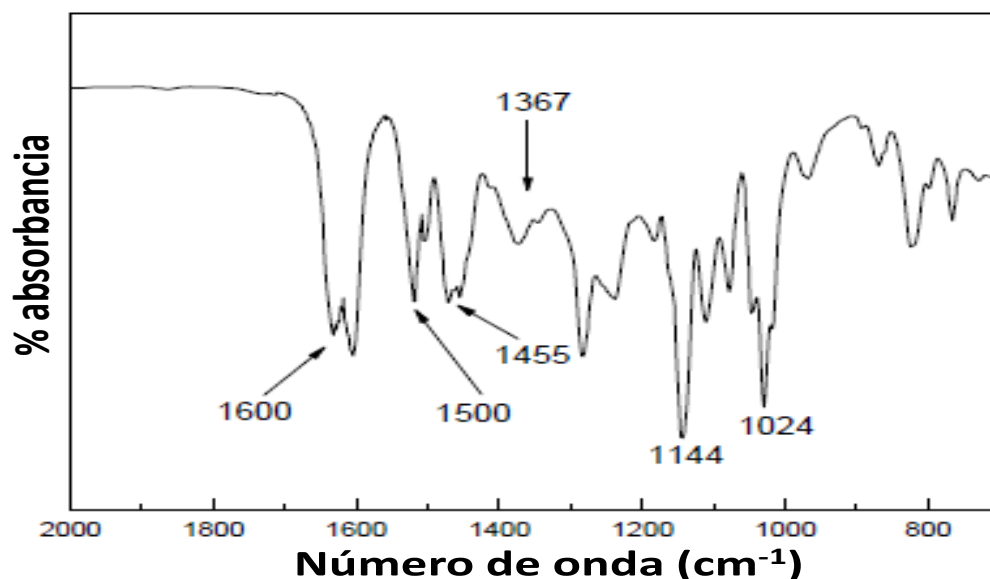


Gráfico N° 16. Espectro FTIR de la catequina.
Fuente. Hummel & Sholl (1998).

El espectro FTIR del catecol, muestra una banda de absorción a 3.300 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión de grupos de hidroxilos (O-H); banda a 1.600 cm^{-1} y 1.500 cm^{-1} atribuibles a anillos aromáticos y una banda a 760 cm^{-1} debida a la sustitución orto del grupo hidroxilo (O-H) (véase Gráfico N° 17). De manera similar, el espectro FTIR del resorcinol (Gráfico N° 18) exhibe las mismas bandas de absorción, aunque se distingue del catecol por dos bandas a 780 cm^{-1} y 740 cm^{-1} atribuibles a la posición meta del grupo hidroxilo (O-H) (Hummel y Sholl, 1998).

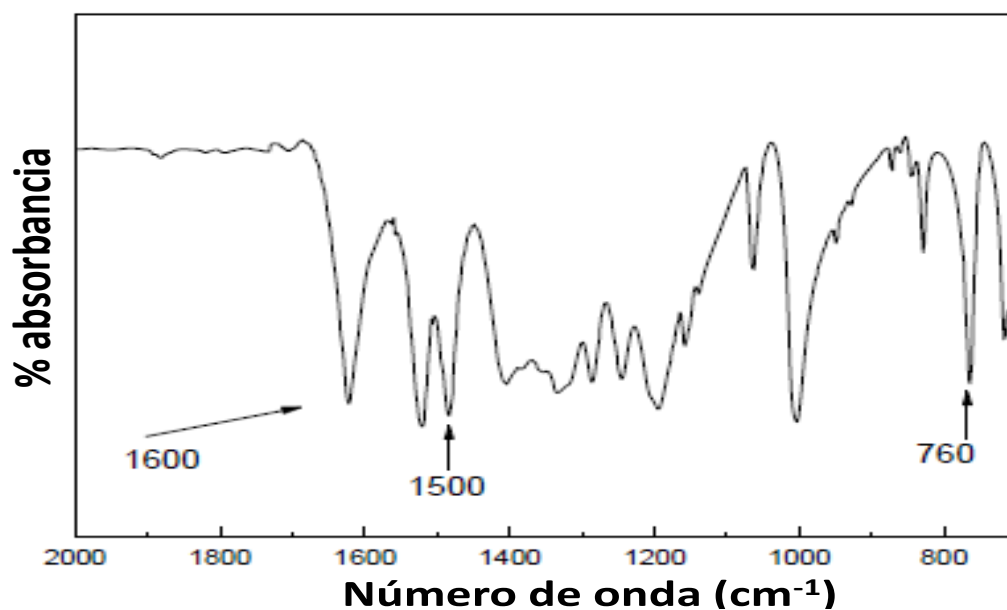


Gráfico N° 17. Espectro FTIR del catecol.
Fuente. Hummel & Sholl (1998).

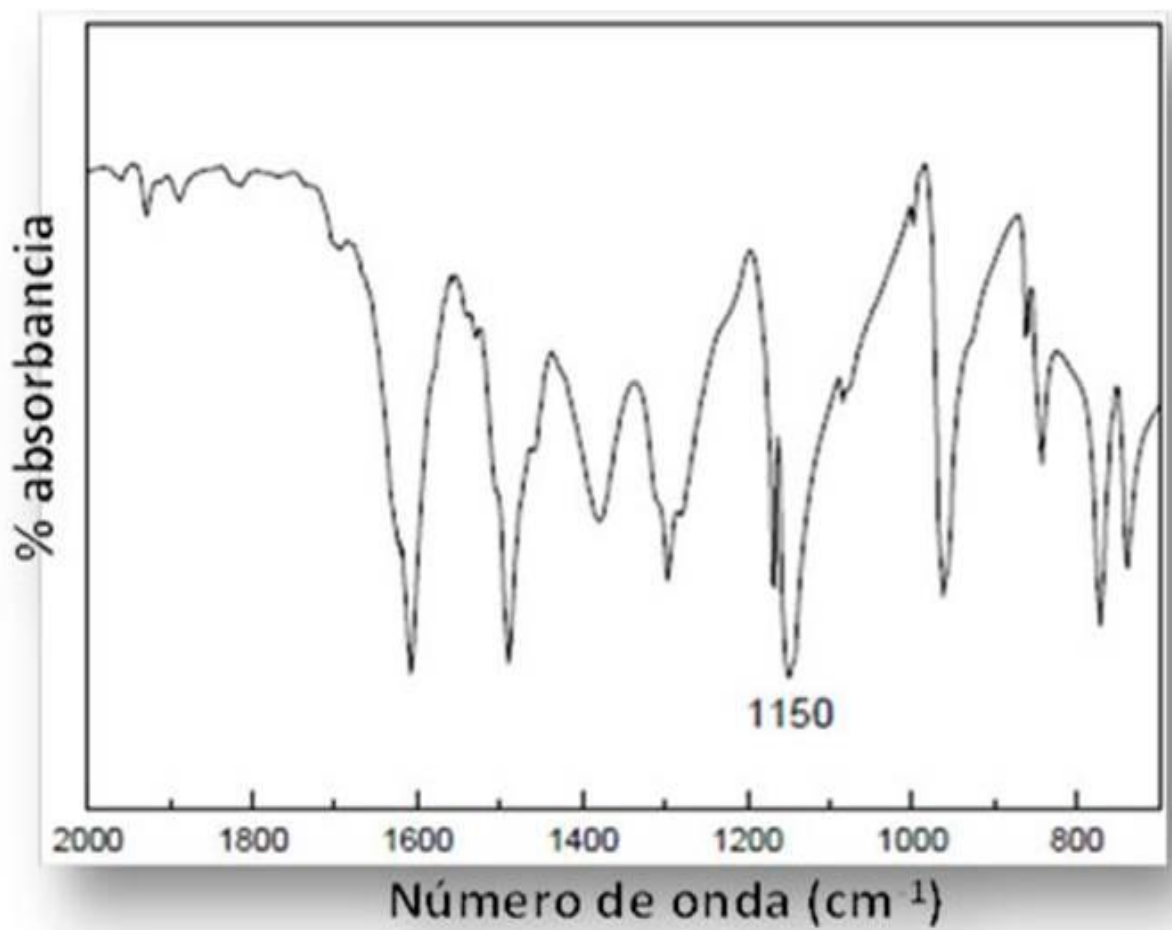


Gráfico N° 18. Espectro FTIR del resorcinol.

Fuente. Hummel & Sholl (1998).

Con base en los estudios por resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN- C^{13}) y espectroscopía de FTIR, realizados sobre las sustancias químicas puras y tánicas naturales por varios autores (Waterman y Mole, 1994, Haslan, 1989, Harbomer y Baxter, 1999, Khanbabaee y van Ree,

2001, Soto *et al.*, 2005, Giurginca *et al.*, 2007), los taninos condensados pueden identificarse cualitativamente porque tienen cinco (5) bandas de absorción características, de las cuales tres (3) se consideran fuertes y dos (2) débiles: bandas fuertes a $1.288-1.282\text{ cm}^{-1}$, $1.162-1.155\text{ cm}^{-1}$, $1.116-1.110\text{ cm}^{-1}$; bandas débiles a 976 cm^{-1} , 844 cm^{-1} y a 842 cm^{-1} . Las bandas de absorción fuertes son asignadas a la vibración por estiramiento tensional asimétrico ($\nu\text{C-O}$) del anillo aromático.

En la Tabla (6) se expone el análisis espectral por infrarrojo (FTIR) de tres especies tánicas naturales conocidas por el alto contenido de taninos condensados (Nakagawa y Sugita, 1999, Giurginca *et al.*, 2007).

Tabla 6. Bandas de absorción FTIR características de tres especies de taninos naturales con alto contenido de taninos condensados

Especie vegetal tánica	Región del espectro de infrarrojo		
	Banda Característica (cm^{-1})	Bandas Características (cm^{-1})	Bandas Características (cm^{-1})
Quebracho (<i>Schinopsis lorentzii</i> y <i>balansae</i>)	3.430	1.617, 1.522, 1.451 1.369 y 1.285	1.280, 1.200, 1.150, 1.100, 1.032, 975, 840 y 813
Mimosa (<i>Acacia meamsii</i> y <i>dealbata</i>)	3.415	1.618, 1.509, 1.453 y 1.338	1.240, 1.150, 1.100, 1.020, 840 y 765
Pino (<i>Pinus radiata</i>)	No presenta	1.610	1.280, 1.100, 850 y 750

Nota: Bandas de absorción FTIR características de tres especies de taninos naturales con alto contenido de taninos condensados. Fuente. Elaboración propia, a partir de datos tomados de Nakagawa and Sugita (, 1999), y Giurginca *et al.* (2007).

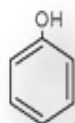
La banda de absorción a 1.150 cm^{-1} de las especies tánicas de quebracho y mimosa, está asociada al resorcinol y la banda de absorción a 1.200 cm^{-1} a grupos fenólicos distintos al resorcinol (Chow y Steiner, 1978, Pizzi y Daling, 1980). En cambio, el pino no presenta estas bandas de absorción, más bien bandas de absorción a 1.280 cm^{-1} y 1.100 cm^{-1} atribuidas a los anillos aromáticos de fluoroglucinólico (Chow y Steiner, 1978, Pizzi y Daling, 1980).

Los taninos condensados se sub-clasifican en:

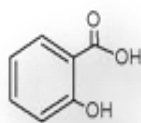
- Complejos: son taninos donde se une una unidad de catequina glicosidicamente a una de galotánico o elagitánica, es decir se forman a partir de las galotaninos, elagitaninos y catequinas.
- Altamente condensados: son todos proantocianidinas oligoméricas y poliméricas, formadas por enlaces C-4 de unidades de catequina acopladas a enlaces C-6 y C-8 de una catequina monomérica (Khanbabaee y van Ree, 2001, Giurginca *et al.*, 2007).

Estructuras básicas de los polifenoles naturales de mayor difusión en la literatura (Ácidos hidrobenzoicos, cinnámicos y flavonoides)

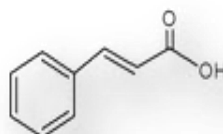
A continuación, en el Gráfico Nº 19, se pueden observar las estructuras químicas básicas de polifenoles con los grupos funcionales ácido y flavonoide con sus pesos moleculares.



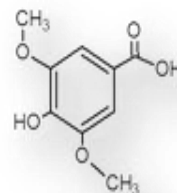
Fenol
C₆H₆O
PM: 94,11 g/mol



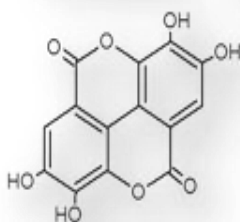
Ácido salicílico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₇H₆O₃
PM: 138,12 g/mol



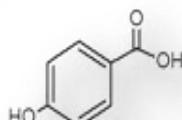
Ácido Cinnapico
(ácidos hidroxicinnamico)
C₉H₈O₂
PM: 148,16 g/mol



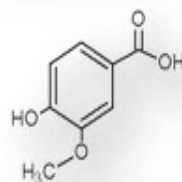
Ácido siríngico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₉H₁₀O₅
PM: 198,17 g/mol



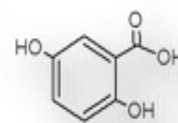
Ácido elágico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₁₄H₆O₈
PM: 302,19 g/mol



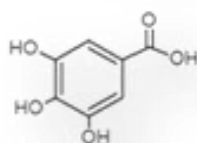
Ácido p-hidroxibenzoico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₁₄H₆O₈
PM: 302,19 g/mol



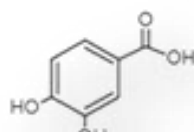
Ácido vanílico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₈H₈O₄
PM: 168,15 g/mol



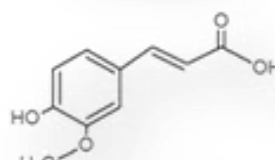
Ácido gáltico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₇H₆O₄
PM: 154,12 g/mol



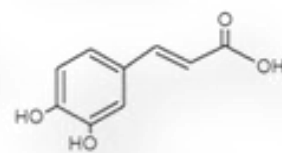
Ácido gáltico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₇H₆O₅
PM: 170,12 g/mol



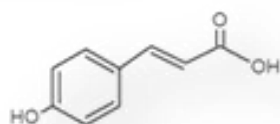
Ácido fotocatéquico
(ácidos hidroxibenzoicos)
C₇H₆O₄
PM: 154,12 g/mol



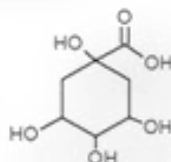
Ácido ferúlico
(ácidos hidroxicinnamico)
C₁₀H₁₀O₄
PM: 194,18 g/mol



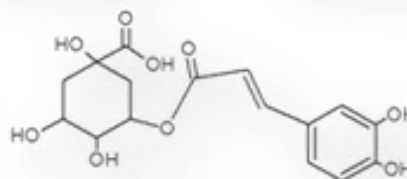
Ácido caféico
(ácidos hidroxicinnamico)
C₉H₈O₄
PM: 180,16 g/mol



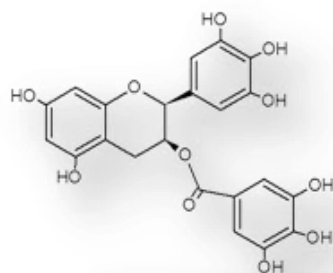
Ácido p-cumarico
(ácidos hidroxicinnamico)
C₉H₈O₃
PM: 164,16 g/mol



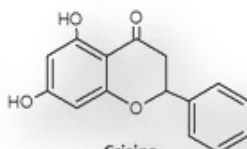
Ácido quínico
(ácidos hidroxicinnamico)
C₇H₁₂O₆
PM: 192,17 g/mol



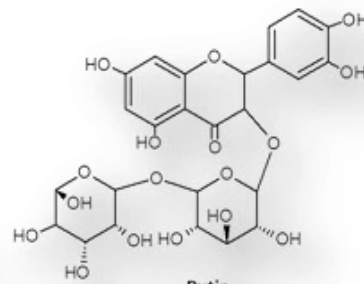
Ácido clorogénico
(ácidos hidroxicinnamico)
C₁₆H₁₈O₉
PM: 354,31 g/mol



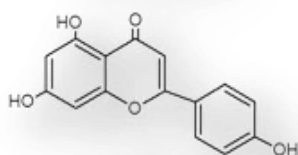
Epigallocatequina galata
(flavonoles)
C₂₂H₁₈O₁₁
PM: 458,37 g/mol



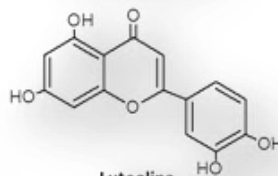
Crisina
(flavones)
C₁₅H₁₂O₄
PM: 256,25 g/mol



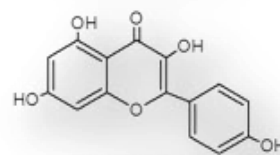
Rutin
(flavones)
C₂₅H₂₈O₁₇
PM: 600,48 g/mol



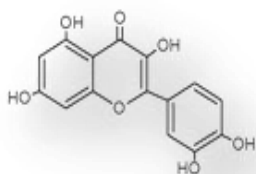
Apigenina
(flavones)
C₁₅H₁₀O₅
PM: 270,24 g/mol



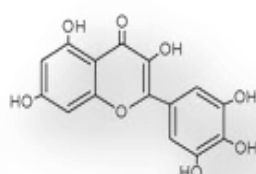
Luteolina
(flavones)
C₁₅H₁₀O₆
PM: 286,24 g/mol



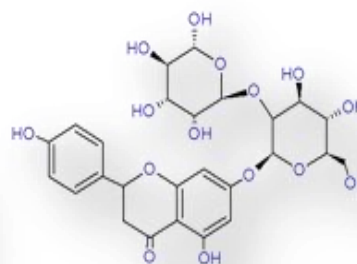
Kaempferol
(flavonoles)
C₁₅H₁₀O₆
PM: 286,24 g/mol



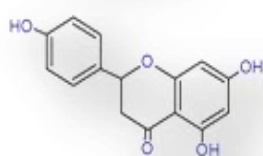
Quercitina
(flavonoles)
C₁₅H₁₀O₇
PM: 302,24 g/mol



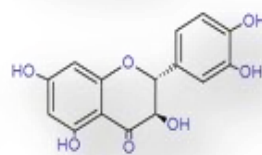
Miricetina
(flavonoles)
C₁₅H₁₀O₈
PM: 318,24 g/mol



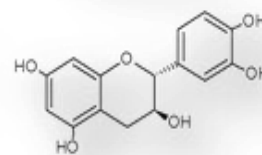
Naringina
(flavonones)
C₂₆H₃₂O₁₅
PM: 584,52 g/mol



Naringenina
(flavonones)
C₁₅H₁₂O₅
PM: 272,25 g/mol



Taxifolina
(flavonones)
C₁₅H₁₂O₇
PM: 304,25 g/mol



Catequina
(flavonoles)
C₁₅H₁₄O₆
PM: 290,27 g/mol

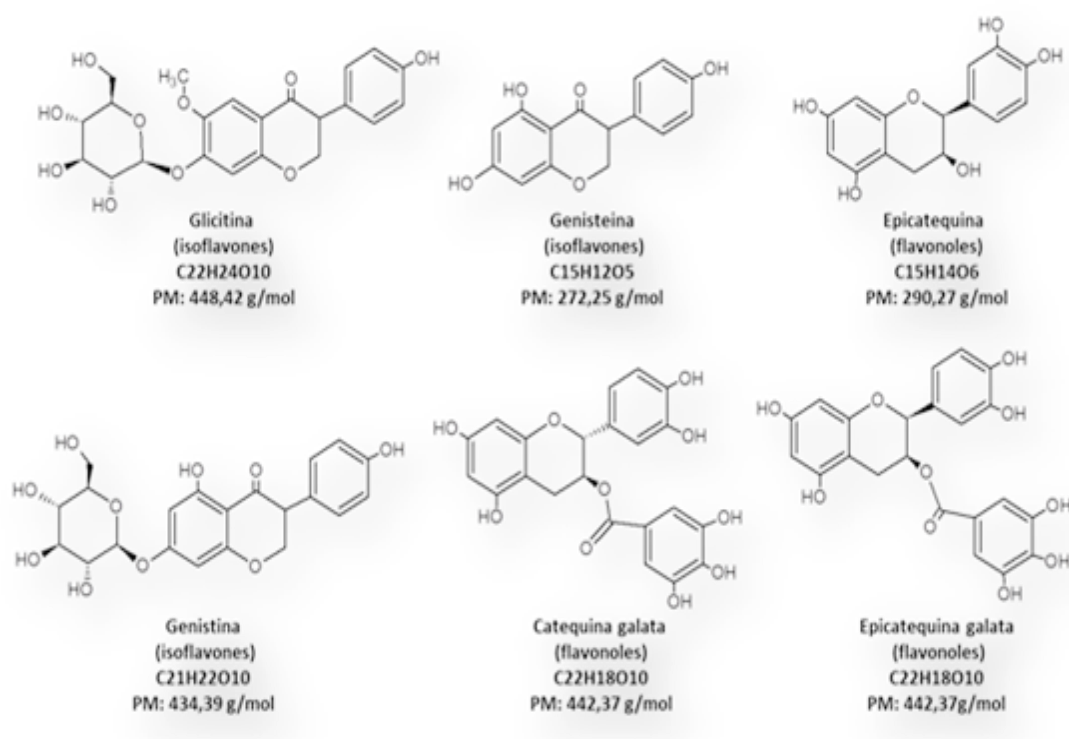


Gráfico N° 19. Estructuras químicas básicas de polifenoles con los grupos funcionales ácido y flavonoide con sus pesos moleculares.

Fuente. Elaboración propia.

CAPÍTULO 3

ÁRBOL DE DIVIDIVE

Miguel Pérez

En la República Bolivariana de Venezuela, existen extensas áreas ocupadas de manera natural, por árboles de la especie *Caesalpinia coriaria* en la forma de poblaciones naturales principalmente en las regiones oriental y centro-occidental del país. Entre los usos más convencionales de esta especie vegetal están: como planta forrajera por la calidad proteica de sus frutos, producción de madera para la industria del mueble y construcción de viviendas rurales, producción de taninos para el curtido de pieles, usos farmacéuticos y medicinales, especies de sombreado para otros cultivos y en la recuperación de hábitats degradados dada su tolerancia en condiciones fisioecológicas extremas que suelen estar presentes en las zonas áridas. Hasta el presente se carece de un inventario de las poblaciones potencialmente utilizables y de las opciones de masificación de uso.

El árbol de dividive se propaga por semilla y vegetativamente, se describe como una planta plástica por cuanto tolera un rango amplio de tipos de suelos y climas. Desde el punto de vista edáfico, es una especie poco exigente en cuanto a la calidad de suelo, prosperan en suelos de texturas franco arcillosa a franco arcilloso-limoso bien drenados y poco profundos, aunque en condiciones de suelos nutricionalmente pobres, con pH 4,5 - 8,7 reporta una baja producción.

El fruto de dividive o guatapanare (voz indígena arawuaca), también conocido con otros nombres nativos como nacascol (Costa Rica, Salvador y Nicaragua), cascalote (México), nacascolote (Guatemala), agalla (Panamá) y guatapaná (Cuba), es una vaina o legumbre de forma curvada tipo S de unos 3 a 5 cm de largo por 1 o 2 cm de ancho en promedio, de color marrón oscuro. Es muy conocida por los indígenas y pobladores de las regiones calientes y áridas de los llanos y litoral de Venezuela por sus usos como planta medicinal, para la curtiembre y en la elaboración de tintas naturales. De las especies tánicas nativas de Venezuela, como el zumaque (*Rhustyphina coriaria*) peninsular, las hojas del merey (*Anacardium occidentale*), el cauvaro (*Cordia dentata* poir), el urape (*Bauhinia purpurea*), el palo de mora (*Madura tintora*) y el mangle (*Rhizophora mangle*) (Henrique *et al.*, 1965), ninguna se asemeja al dividive en su alto contenido de taninos hidrosolubles y condensados proporcionados por el fruto y la corteza. En cuanto al clima que les es propicio, va de tropical a húmedo, con precipitación desde 250 mm hasta más de 1.000 mm y con una temperatura anual media de 15°C – 28°C.

Más bien, la distribución poblacional del dividive se asocia más a las condiciones climáticas, precipitación total y la altitud sobre el nivel del mar, en vez de la calidad de los suelos (Cassidy *et al.*, 2002, Quattrocchi, 1947, Villanueva, 2007) (Gráfico N° 20).



Gráfico N° 20. Características forestales más resaltantes del árbol de dividive. Fuente. Elaboración propia.

En Venezuela, su explotación como fuente primaria de tanino no ha respondido a prácticas agronómicas, más bien a la explotación de la población vegetal natural en los bosques secos, a diferencia de países como Perú, Bolivia, Argentina, Paraguay, entre otros, en donde la explotación de especies

vegetales tánicas como la tara y el quebracho, han sido objeto de cuidadosa planificación agronómica y aprovechamiento de los bosques. Históricamente, entre los siglos XVIII y XIX, la Venezuela colonial exportaba grandes cantidades de productos agrícolas tales como el café, el cacao, añil, tabaco y frutos de dividive (Tronconis, 2000, De Lima, 2001). En el caso particular de los frutos de dividive, llamado también “grano de oro”, logró mantenerse comercialmente como producto de exportación por siglo y medio, abriéndose camino a mercados como Francia, Alemania, España, Holanda y EE.UU. Es de señalar que en estos países al dividive lo conocen como divi-divi, a causa de la fonética inglesa. Fue introducido en Europa por el Dr. Wallick en 1839, sin repercusión (Cydopedia of India 1873) (Gráfico N° 21).



Gráfico N° 21. Polvo tánico de dividive, de color amarillo ocre, denominado grano de oro en la época colonial de Venezuela.

Fuente. Elaboración propia.

Los frutos de este hermoso árbol silvestre ocuparon un importante puesto en las exportaciones en todos los puertos nacionales. Fue introducido comercialmente en 1837 (Renkema, 1981). Los registros oficiales de las aduanas entre los años de 1840 y 1866 (26 años) señalan exportaciones del fruto de dividive por 10 millones de toneladas. Las cotizaciones de los frutos de excelente calidad, por tamaño, brillo y libre de enfermedades (hongos y fungos) oscilaban entre 8 a 12 £ (libras esterlinas) la tonelada. Los principales puertos de salida de tan valiosa carga fueron el de Maracaibo, La Vela de Coro, Puerto Cabello, La Guaira, Carúpano, Güiría y Ciudad Bolívar (Cyclopaedia of India 1873, De Lima, 2001). En Francia se le consideraba al tanino proveniente del dividive de excelente calidad, para el teñido de textiles (negro y azul), por la capacidad de curtir y dejar una textura suave a las pieles. Entre los años fiscales de 1876 y 1877, se exportaron a Francia 96 toneladas de fruto del dividive, entre 1881 y 1882, se colocaron 2,5 millones de toneladas y al año siguiente se registró la mayor exportación realizada hacia ese país, con 4,7 millones de toneladas. Los latifundistas y comerciantes se plantearon la necesidad de sembrar y cultivar el dividive, pero tal iniciativa no se llevó a cabo y en pocos años diezmaron la población de árboles silvestres casi hasta su exterminio, sólo se salvaron los que se encontraban más aislados con dificultad de acceso a los bosques secos tropicales vírgenes. No obstante, su uso como sustancia tánica para la industria de la curtiembre declinó hacia 1950 a consecuencia de la introducción de taninos sintéticos y sustancias químicas inorgánicas, como por ejemplo, las sales de cromo (III) que acorta el tiempo de curtido y le da mejor resistencia térmica a los cueros, pero son tóxicos y peligrosos para los seres vivos y el ambiente (De Lima, 2001).

El dividive es un árbol de crecimiento lento, por lo general comienzan a florecer después de cuatro o cinco años de sembrada la semilla, jugando un rol determinante las condiciones climatológicas. La producción de frutos se mantiene efectiva al menos durante 60 años. Las vainas pueden ser cosechadas antes o después que caen de los árboles. La producción por árbol varía entre 20 kg – 100 kg de vainas, estas son recogidas y empacadas en bolsas de mallado fino. No obstante, por el hecho que las vainas tienen forma curvada, ocupan un volumen muerto grande y poco peso, que hace del empaque en bolsas, un factor de costo elevado en la logística del negocio. Afortunadamente, los taninos pueden ser extraídos de las vainas sin dificultad, ya que se encuentran principalmente acumulados en la forma de un polvo de color amarillo ocre (Grano de Oro) en el tejido que subyace de la epidermis de la vaina (pericarpio), pudiendo ser separados fácilmente cuando las vainas una vez maduras y secas, son rotas y fragmentadas. Una desventaja con el polvo separado del fruto, es que posee características higroscópicas como sus similares, polvo de quebracho y mimosa, por lo que debe ser empacado herméticamente, de lo contrario el material es susceptible a experimentar rápido deterioro, causada por la degradación fermentativa que se inicia en la porción reactiva de carbohidratos (glucósidos) dentro de su estructura química. Este proceso fermentativo puede ser minimizado agregándole ciertos productos antisépticos y manteniendo la temperatura entre los 22 °C y 25 °C.

Distribución geográfica

Se extiende desde México, pasando por Centroamérica, Colombia, Venezuela y las Antillas (especialmente la isla de Curazao) (Hartog, 1968). En el África tropical se halla en Ghana, Uganda, Congo, Mozambique, Tanzania y la isla de Mauricio (Mauritius island), como en la India (CSIR, 1950, Polhill, 1990, Jansen, 2005). El árbol de dividive es una especie común y bien conocida en Centroamérica, el Caribe y Suramérica, bien adaptada al clima semi-árido, seco tropical hasta sub-húmedo seco. Las vainas o frutos están aptas para su recolección en febrero a abril con su pico en marzo, durante la estación seca. Los árboles alcanzan normalmente una altura entre 2 – 6 m y muy ocasionalmente entre 7 – 12 m. Es un árbol perennifolio sin espinas, no fija nitrógeno, su forma es variable y a menudo produce troncos múltiples, bifurcándose desde la base, produciendo una copa irregular, grande y extendida con numerosas ramas. Las hojas son compuestas, bipinnadas de 10 a 15 cm de longitud, con hojas pequeñas de 4 a 8 mm de longitud. Las vainas no se abren naturalmente y tienen un tamaño entre 3 a 6 cm de largo con un peso promedio de 4 g; son de color verde cuando aún no están maduras y al madurar se vuelven de color marrón oscuro con brillo sedoso (Schnee, 1984 y Hoyos, 1990) (véase Gráficos Nº 22 y 23).



Gráfico N° 22. Árboles silvestres de dividive (*Caesalpinia coriaria*) en un bosque tropical seco del Edo. Anzoátegui, Venezuela.
Fuente. Elaboración propia.



Gráfico N° 23. Tamaños promedios de los frutos y semillas del árbol silvestre de dividive. Fuente. Elaboración propia.

Aprovechamiento integral de los componentes de la familia Caesalpiniaceae (Leguminosae)

Los frutos del dividive y la tara son miembros de la familia Caesalpiniaceae, ricos en taninos, hidrocoloides (gomas) y otros subproductos o derivados, que poseen un alto potencial de usos en varios sectores industriales: alimento, medicinal, farmacéutico, químico y petrolero. La vaina del dividive representa alrededor del 50% - 60% en peso del fruto y es donde se encuentra la mayor concentración de taninos, que oscila entre 40% y 55%. Los taninos como subproductos, se pueden utilizar en la industria química para la fabricación de diversos productos de plásticos y adhesivos, o en forma directa como agente curtiente, procesos de galvanizado para la protección de metales y galvanoplásticos, en la elaboración de pinturas y barnices por su acción anticorrosiva, en la conservación de aparejos de pesca por su acción bactericida y fungicida, como clarificador de vinos y sustituto de la malta para dar cuerpo a la cerveza, como carbón vegetal (Allen *et al.*, 2008) y, finalmente en la industria petrolera, específicamente en acondicionamiento de los fluidos de perforación y mantenimiento de pozos (Pérez *et al.*, 2017). Los grupos polifenólicos de los taninos tienen una gran diversidad en su estructura química, todos tienen propiedades astringentes y antioxidativas comunes. Esas estructuras pueden ser modificadas por métodos químicos específicos lo que permite diseñar sus aplicaciones. Este comportamiento, le otorga a los derivados amplia utilización en otros sectores industriales disímiles, entre ellos: la industria petrolera (como agentes defloculantes y controles de filtrado a alta temperatura y presión), en

la industria del vino y cervecera, industria maderera, industria de pintura y galvánica por su capacidad de recubrimiento y protección de superficies), procesos fotográficos, elaboración de tintas, industria alimenticia como agentes conservantes naturales y más recientemente se ha abierto un campo de investigación en el área de la química fina. El uso más extendido de los taninos del dividive en la cultura venezolana, está prácticamente circunscrito a la curtiembre de cueros de bovino y caprino, y en la industria farmacéutica por su extendida utilización con fines terapéuticos (Pizzi, 2008). Este último relacionado con el tratamiento gastroenterológico, cura de úlceras, acción cicatrizante, efectos astringentes, como antiinflamatorio, antiséptico, antidiarreico, antimicótico, antibacteriano, antiescorbútico y antidisentérico (Standley y Steyermark, 1946, Petit *et al.*, 2007, Thévenon, 2010, Anandhi *et al.*, 2013, Olmedo-Juárez *et al.*, 2019). En el fruto de dividive están ausentes las sustancias alcaloides, triterpenoides y flobataninos (Parekh *et al.*, 2007, Anandni y Revatti, 2013). Se ilustra en la Tabla N° 7, el contenido cualitativo de las sustancias fitoquímicas en el fruto de dividive, extraídas con cuatro (4) diferentes solventes (+ presente, ++ fuertemente presente, - ausente).

Los compuestos tánicos más valorados son aquellos que garantizan altos niveles de astringencia y sequedad. Se conoce también que estos productos son utilizados en la medicina tradicional para aliviar malestares de la garganta; sinusitis; infecciones vaginales y micóticas; lavado de los ojos inflamados; heridas crónicas, tratamiento de las hemorroides y en la fabricación de jabones medicinales-cosméticos (Cunill, 1995, De Lima, 2001, Haroun y Khirstova, 2013).

En cuanto a las semillas, están constituidas porcentualmente por 40% del peso de cáscara, aproximadamente 27% de germen y otro tanto de goma, empleada esta última en la industria alimenticia como agente espesante, estabilizador y emulsificante.

El contenido de aceites, mantecas y margarinas obtenidos del germen, tienen uso comestible, ya que contienen ácidos libres del ácido oleico, lo que justifica su aprovechamiento como recurso forrajero por animales de pastoreo abierto: caprino y bovino (Pizzani y Matute, 1991, Martínez-Valverde *et al.*, 2000, Baldizán y Domínguez, 2006, Soler y Berroterán, 2014, Alvarado y Mondragón, 2015). Adicionalmente, el dividive es una planta maderera dada la dureza que las caracteriza. Esta propiedad permitió que, en el siglo XIX y albores del XX, fuera extensamente utilizada en la confección de vigas, viguetas o chadas, para construir viviendas; mangos de herramientas de labranza de buena calidad, postes para cercos y a causa de sus bondades caloríficas como leña y carbón (Tronconis, 2000, De Lima, 2001).

El aprovechamiento de los taninos como insumo o subproducto primario va a depender de sus propiedades, de su comportamiento frente a factores físicos, químicos y termodinámicos que demanden su utilización, mientras que para aplicaciones específicas de derivados secundarios, en su gran mayoría requiere de considerable modificación solo accesible mediante su transformación química, lo cual implica mayores costos. Esta actividad involucra el desarrollo de actividades de investigación y tecnología de procesos para la transformación y separación de subproductos de los taninos para usos específicos y de mercadeo. Para el aprovechamiento general de los taninos del dividive, se requiere de dos etapas iniciales. La primera etapa se inicia con la recolección del fruto y separación de la vaina y las semillas,

permitiendo obtener el polvo de taninos, las fibras y las semillas. La segunda etapa consiste, en la separación física de estos tres componentes (Gráfico N° 24).

Tabla N° 7. Fitoquímicos en el fruto de dividive

Fitoquímico	Acetona	Acetato de etilo	Etanol	Agua
Carbohidratos	+	+	++	+
Taninos	++	+	++	++
Saponinas	+	-	+	+
Flavonoides	+	+	+	+
Alcaloides	-	-	-	-
Quinonas	++	++	++	++
Terpenoides	+	+	+	+
Triterpenoides	-	-	-	-
Fenoles	+	+	+	+
Cumarinas	+	+	+	+
Proteínas	-	+	-	-
Esteroides y fitoesteroides	+	+	+	-
Flabataninos	-	-	-	-
Antraquinonas	+	+	+	-

Nota: Fitoquímicos en el fruto de dividive. Fuente. Anandni y Revathi (2013).

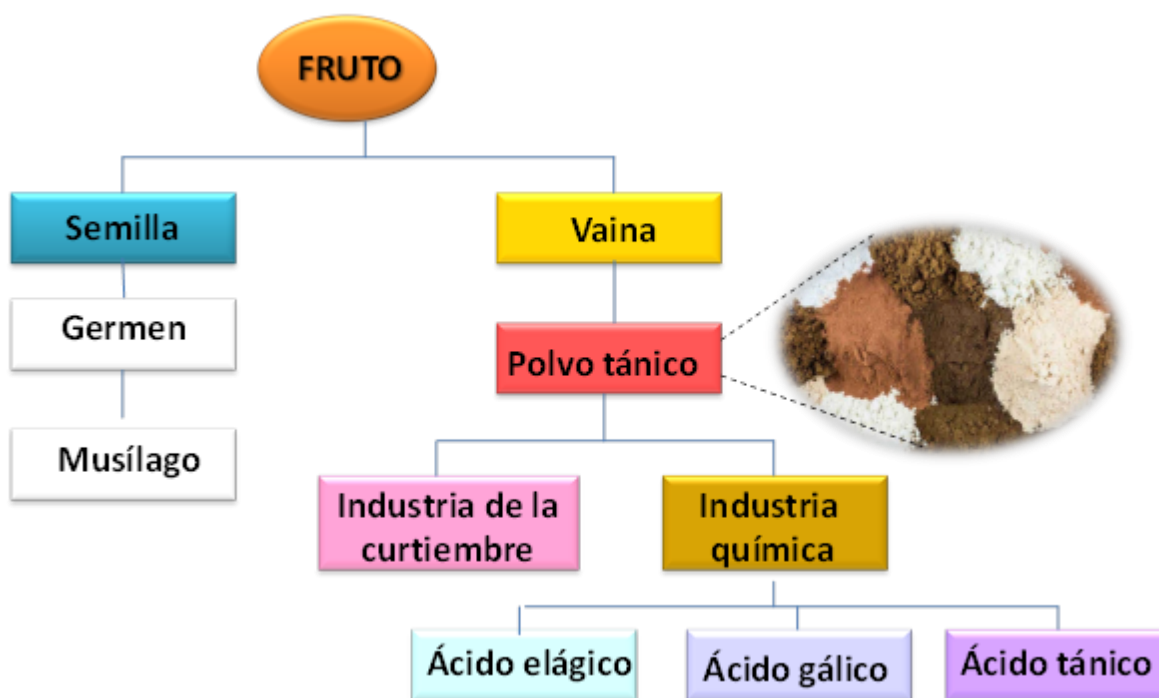


Gráfico N° 24. Transformación primaria de las especies tánicas no madereras y separación de los componentes mayoritarios.

Fuente. Elaboración propia.

Taninos comerciales de otras especies vegetales

En el ámbito mundial se han estudiado no menos de 500 especies vegetales que contienen altas concentraciones de taninos (Pizzi y Scharfetter, 1978, Sowunmi *et al.*, 1996, Hon y Shiraish, 2001, Peña, 2007), entre las cuales destacan los extractos tánicos de:

- Madera de quebracho (*Schinopsis balansae/lorentzii*), contiene entre 40 % - 72 % de taninos, con una coloración parda a marrón oscuro. Siendo uno de los taninos más utilizados por la industria petrolera. Los principales países productores son Argentina y Paraguay.

-
- Madera de mimosa (*Acacia meamsii*/*Acacia dealbata*), contiene entre 40 % - 70 % de taninos, con una coloración parda clara.

Otros extractos tánicos de importancia agroecológica y comercial provienen de:

- Madera de mangle (*Rhizophora mangle*), con un contenido de taninos entre 22% - 33%.
- Madera y fruto chestnut (*Castanea dentata/satina*), contiene entre 30 % - 40 % de taninos.
- Beyota de valonea (*Quercus macrolepis*), con 45 % de taninos (Ozgunaet al., 2007).
- Madera de varias especies de robles americanos (*Quercus montana/velutina*; *Lithocarpus densiflora* y *Quercus borealis*), con un contenido de taninos entre el 6% - 30 % de taninos.
- Corteza de wattle (*Acacia decurrens*; *Acacia dealbata*, *Acacia mollis* y *Acacia pycnantha*), poseen entre el 40 % - 50 % de taninos.
- Hojas del sumac siciliano (*Rhus coriaria*), contienen entre el
- % - 35 % de taninos.
- Frutos y madera de la tara (*Caesalpinia spinosa*), con un contenido de taninos entre el 43 % - 51 %.
- Corteza de tanekaha (*Phyllodadus trichomanoides*), contienen entre 30 % - 50 % de taninos.
- Hojas del sumac americano (*Rhus coriaria*), poseen entre 10 % - 25 % de taninos.
- Corteza de avaran (*Cassia auricularia*), poseen un contenido de taninos entre el 35 % - 50 %.

En la Tabla N° 8, se muestra un resumen de las especies tánicas vegetales según con el contenido de taninos hidrolizables o condensados, en fruto, corteza, madera u hojas según la especie vegetal a que pertenezca.

Oportunidad del PFNM tanino dividive como insumo químico en las operaciones de perforación petrolera y gasífera

En la industria petrolera, una de las etapas primordiales en la exploración de yacimientos petroleros y gasíferos, es la operación de perforación petrolera, cuya meta es encontrar hidrocarburos (petróleo y gas) en el subsuelo, facilitar su extracción de forma segura por medio de pozos bien contruidos y mantenidos, en el menor tiempo y costo posible. Los gastos de las operaciones de perforación constituyen el 25% del costo total de explotación del campo petrolero (Khodja *et al.*, 2010a). Los fluidos de perforación tienen entre el 15% y 18% del costo total de perforar un pozo petrolero (Khodja *et al.*, 2010a, U.S. Energy Information Administration, 2016) y deben cumplir tres requerimientos imprescindibles: i) fáciles de usar, ii) no ser demasiado costosos y iii) amigables ambientalmente.

Tabla 8. Taninos de mayor comercialización

Especie vegetal	Taninos provenientes de:	Clasificación del tanino
Mimosa (<i>Acacia mollissima</i>) Quebracho (<i>Schinopsis balansae</i>)	Madera	Condensados
Roble (<i>Quercus pedunculata</i>) Castaño (<i>Castanea satina</i>) Alcornoque (<i>Quercus suber</i>)	Madera	Hidrolizables
Zumaque (<i>Rhustyphina coriaria</i>) Roble (<i>Quercus robur y suber</i>)	Corteza	Hidrolizables
Pino (<i>Pinus hapelensis y radiata</i>)	Corteza	Condensados
Tara (<i>Caesalpinia spinosa</i>) Valoneea (<i>Quercus macrolepis</i>)	Fruto	Hidrolizables

Nota: Taninos de mayor comercialización. Fuente. Peña (2007).

Los fluidos de perforación deben desempeñar varias funciones complejas y simultaneas: limpiar el pozo de perforación, mantener los ripios y recortes en suspensión para su transporte hacia la superficie, proporcionar estabilidad a las paredes del pozo, formar un revoque o torta de filtración impermeable alrededor de las paredes del pozo, entre otras funciones relevantes (Lummus *et al.*, 1986, Khodja *et al.*, 2010a). Estas funciones proporcionadas por los fluidos de perforación para afrontar las complejidades de los problemas de la perforación, se logran mediante la utilización de técnicas y conocimientos sobre las formulaciones de los fluidos de perforación más apropiados para cada etapa de la perforación del pozo. Diversos aditivos

químicos naturales y sintéticos con propiedades químicas y físicas muy específicas se adicionan a los fluidos de perforación, y permiten formular fluidos adecuados, mejorando las propiedades reológicas y de desempeño, permitiendo perforar formaciones geológicas diversas en mejores condiciones ahorrando tiempo y costos (véase Gráfico N° 25).

La estabilidad del pozo, es uno de los problemas más apremiantes en la perforación, por cuanto el tipo de fluido de perforación y la composición son claves para el éxito de la operación. La inestabilidad del pozo, es una consecuencia del hinchamiento de las arcillas dispersadas por las lutitas de las formaciones geológicas. Una gran cantidad de estudios se han realizado sobre los problemas que causan las lutitas y a su vez, se han propuesto métodos para mejorar el desempeño de los fluidos para inhibir el hinchamiento de las arcillas, (Lummus *et al.*, 1986, Khodja *et al.*, 2010a). Las actividades de perforación petrolera consumen toneladas anuales de aditivos químicos para solventar parcialmente estos problemas. Los aditivos más utilizados en los fluidos de perforación son: densificantes, viscosificantes, defloculantes o dispersantes, antioxidantes, reductores de pérdida de fluidos, surfactantes, entre otros, de los cuales la gran mayoría están sometidos a regulaciones ambientales (IPIECA, 2009). En Venezuela, las actividades de perforación petrolera mantienen una dependencia con los aditivos químicos importados, factor que impacta directamente en los costos de perforación y saneamiento ambiental, siendo las actividades de perforación y mantenimiento de pozos, las que aportan el mayor volumen desechos y por otro lado un consumo importante de divisas.



Gráfico N° 25. Costos asociados a las operaciones de perforación petrolera y gasífera. Fuente. Elaboración propia.

Existen en la actualidad cuatro (4) tendencias tecnológicas importantes que se desarrollan de manera paralela en el ámbito mundial para atender los problemas inherentes a la perforación y al riesgo ambiental de los fluidos de perforación, i) La búsqueda de nuevos aditivos que mejoren las propiedades de los fluidos base agua (WBM, por sus siglas en inglés), ii) desarrollo e introducción de nuevas sustancias para los fluidos base aceite (OBM, por sus siglas en inglés), iii) minimizar el riesgo ambiental desde el inicio de la

formulación de los fluidos, reusar, recidar los fluidos, recuperar materiales y darles tratamiento antes de la disposición (Getliff *et al.*, 2000, Khodja *et al.*, 2010b) y iv) mejorar las estrategias operacionales para disminuir los residuos de la perforación y la implementación de indicadores de gestión (Paulsen *et al.*, 2001, Patel *et al.*, 2002, Paulsen *et al.*, 2002, Koorgol *et al.*, 2011).

En la actualidad los productos defloculantes y antioxidantes que son usados en los fluidos de perforación base agua en múltiples campos petroleros, son importados, no amigables al ambiente y tienen en algunos casos modificaciones químicas en sus estructuras no necesarias en las formulaciones de los fluidos de perforación, como por ejemplo: el uso de taninos modificados con sales de metales pesados para mejorar su desempeño a elevadas temperaturas. Sin embargo, en pozos con temperaturas bajas, entre 190 °F y 250 °F, muchos de los aditivos defloculantes y antioxidantes utilizados son tóxicos. De manera, que la sustitución de estos aditivos por productos más amigables al ambiente, eficientes y que adicionalmente puedan generar empleos directos e indirectos a las comunidades rurales e indígenas aledañas a los campos petroleros, constituiría una propuesta de gran valor para la industria petrolera promoviendo una actividad que apunta al desarrollo sustentable. En correspondencia, el estudio de los PNFM autóctonos brindará posibles insumos químicos en la elaboración de los fluidos de perforación petrolera, es una ventana de oportunidades que se abre para la generación de emprendimientos locales, apegado a la tierra, a la valoración PFMN y la protección del Bosque Seco Tropical, con beneficios económicos y ambientales a las comunidades rurales e indígenas de la nación.

CAPÍTULO 4

OPERACIONES DE PERFORACIÓN PETROLERA Y GASÍFERA

Miguel Pérez

La operación de perforación petrolera es una de las fases más importantes en la explotación de yacimientos petroleros y gasíferos. El sistema de perforación rotativa utilizado en la actualidad para la perforación de los pozos petroleros y gasíferos, requiere de la circulación continua de un fluido, denominado fluido de perforación, anteriormente llamado "lodo", el cual necesita básicamente del compromiso de dos propiedades para cumplir con todas sus funciones: viscosidad y densidad.

El fluido de perforación, es bombeado al fondo del pozo por la tubería y la mecha de perforación (sarta de perforación) y retorna a la superficie por el espacio anular (espacio formado entre la pared del agujero y el diámetro exterior de la tubería) arrastrando o transportando los ripios o recortes de la perforación hacia los sistemas de control de sólidos, para la remoción de las partículas sólidas de un cierto tamaño con ayuda de mallas filtrantes entre 120 a 220 mesh; una vez en la superficie, el fluido de perforación es

depositado en los tanques de almacenamiento y recirculación para el acondicionamiento químico mediante la aplicación de aditivos y de aquí es devuelto al fondo del pozo.

En esta etapa de acondicionamiento de las propiedades funcionales del fluido de perforación, se agregan varios productos o aditivos químicos para restablecer y mejorar las propiedades físicas y químicas necesarias para llevar a cabo varias funciones vitales de la perforación y lograr la construcción de un pozo estable. El Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) ha estandarizado y normado los procedimientos analíticos, las especificaciones y los equipos de ensayo, para determinar las propiedades de los fluidos de perforación (API 13B-1, 2003).

Fluido de perforación petrolera

Con el progreso de la ingeniería de perforación se fue desarrollando un mayor grado de sofisticación en las formulaciones de los fluidos de perforación, incorporándoles una gran variedad de sustancias químicas naturales y sintéticas, convirtiendo a un simple fluido y arcillas en una complicada mezcla multifuncional de líquidos, sólidos y sustancias químicas, con propiedades funcionales: densificantes, viscosificantes, emulsificantes, reguladores de pH, defloculantes, entre otras; disueltas, dispersas o emulsionadas con la fase continua ya sea esta agua o aceite mineral, para lograr las propiedades fisicoquímicas idóneas que permitieran perforar una formación geológica con diferentes litologías (Moore, 1974, Van Oort, 1997,

Salas, 2000). El fluido se hace circular dentro del pozo (compuesto de varios hoyos o secciones de diferentes diámetros) impulsado por bombas hacia el interior de la sarta de perforación conformada por la tubería y la mecha de perforación y tal como fue referido con anterioridad, es devuelto posteriormente a la superficie a través del espacio anular del pozo (espacio formado entre la pared del pozo y el diámetro exterior de la sarta de perforación) (Lummus *et al.*, 1986, IPIECA, 2009).

Hay dos importantes cualidades que todo fluido de perforación debe poseer para acometer las funciones para el cual fue formulado: viscosidad y densidad (Darley *et al.*, 1988). La viscosidad es necesaria para transportar los recortes de perforación y mantener limpio el sistema para evitar el re-trabajo de corte de la mecha o barrena de perforación. El control de la viscosidad, se logra con sustancias viscosificantes (arcillas y polímeros) y defloculantes (lignosulfonatos, taninos modificados y lignitos). La densidad ayuda a mantener la presión de pozo y la presión hidrostática de la formación. La densidad de los fluidos de perforación es proporcionada con materiales denominados densificantes por su alto peso específico. A modo de ejemplo tenemos, la barita (BaSO_4), la hematita (Fe_2O_3), las calizas-dolomitas (CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, entre otros.

Funciones y efectos de las arcillas en el seno de los fluidos de perforación

Las arcillas desempeñan un papel importante en los fluidos de perforación base agua y aceite. Se les puede agregar de una manera intencional para controlar las propiedades reológicas y de filtrado del fluido. Estas propiedades pueden alterarse mediante la dosificación discrecional de aditivos químicos como se mencionó anteriormente o por sustancias naturales o químicas que se incorporan sin control a los fluidos durante la perforación, tales como ripios de perforación con alto contenido de arcillas, sales de calcio y de sodio provenientes de domos salinos de anhidrita (CaSO_4), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sal común (NaCl) y cemento proveniente de la lechada de cementación del pozo.

Estas sustancias incorporadas a los fluidos de perforación se llaman contaminantes en el argot de perforación y su efecto produce una alteración del fluido formulado inicialmente. Ello conlleva a la alteración de los parámetros reológicos del fluido perforación base, a consecuencia de la formación de estados de asociación de las partículas de arcilla en el seno de estos fluidos (Larsen, 1946, Rogers, 1953, Carrer Development Center/Baroid corporation/Fase III, 1989, Lummus *et al.*, 1986). El control de los estados de asociación de las partículas de arcilla en el seno de los fluidos de perforación, va a permitir la manipulación de las propiedades reológicas (viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel), la formación

de revoque o torta de filtración en las paredes del hoyo del pozo, control de la pérdida de fluidos a través de la formación geológica, aumento o disminución de la velocidad de perforación del pozo, mejoramiento del desempeño del sistema de bombeo de fluidos, entre otras funciones.

Los estados de asociación de las partículas de arcilla presentes en los fluidos de perforación se diferencian, con base a la química coloidal clásica, por el efecto en las propiedades reológicas: dispersión, agregación, floculación, defloculación e inhibición (Browning *et al.*, 1963).

Estado disperso

Es el resultado de la subdivisión de las partículas agregadas de arcilla en la suspensión acuosa mediante la aplicación de una fuerza mecánica. En este estado, el área superficial se incrementa de una manera considerable. Las capas individuales del mineral de arcilla se encuentran separadas de forma mecánica o por efectos electroquímicos. En condiciones estáticas se congregan en grupos, desarrollando lo que se conoce como fuerza de gel. Las caras cargadas de una forma negativa atraen los bordes de carga positiva (Norrish, 1954, Lummus *et al.*, 1986) (Gráfico N° 26).

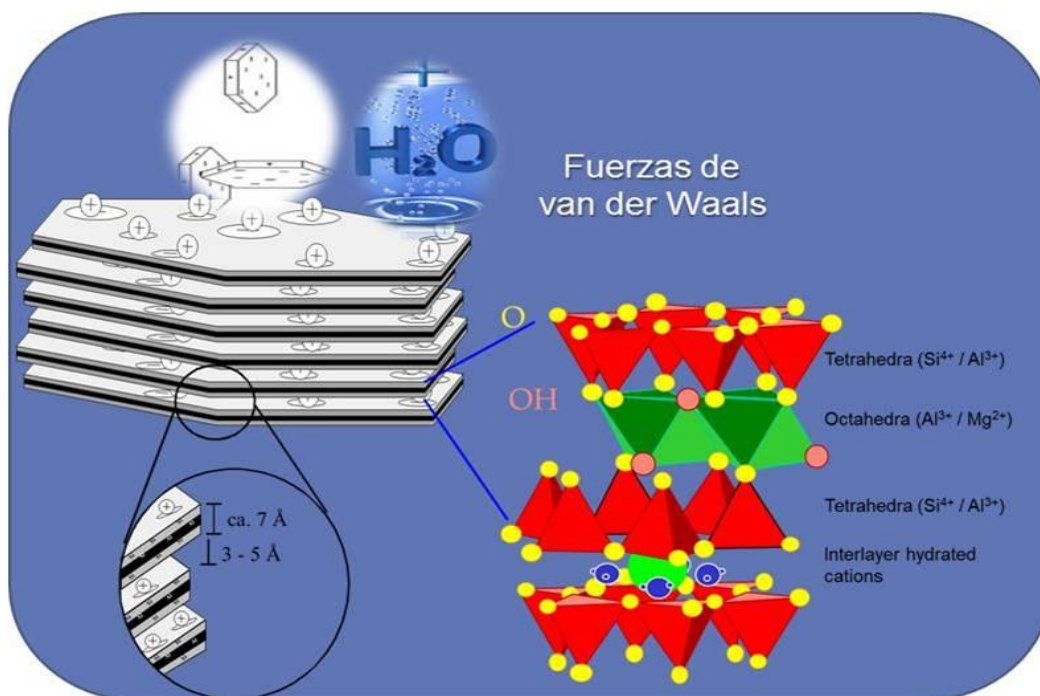
Estado de agregación

La agregación es un término utilizado para referirse al colapso de la capa difusa de las partículas de arcilla en una suspensión acuosa (Mering, 1946). Los minerales de arcilla se disponen u organizan a manera de láminas para conformar mazos como los de barajas (Gráfico N° 27). Estas láminas pueden ser separadas con agitación mecánica, y por dispersión e hidratación

de las mismas, lo cual incrementará el área superficial expuesta y también un aumento de la viscosidad plástica y la disminución del esfuerzo de gel del sistema (Lummus *et al.*, 1986).



Gráfico N° 26. Estado disperso de las partículas de arcilla.
Fuente. Elaboración propia.



30/09/2022

Gráfico N° 27. Estado agregado de las partículas de arcilla.
Fuente. Elaboración propia.

Estado floculado

Se puede describir al fluido de perforación en estado floculado cuando se desarrollan fuerzas netas de atracción entre las partículas de arcilla. Mediante las fuerzas de atracción creadas, las partículas se asocian formando una estructura suelta (Gráfico N° 28). En este estado, se incrementará la asociación cara-borde o cara-frente entre las partículas, la viscosidad plástica se elevará y ocurrirá una pérdida del control de filtrado del fluido (Bogdanski *et al.*, 1982, Lummus *et al.*, 1986).

Existen factores fisicoquímicos que pueden alterar los parámetros reológicos de los fluidos de perforación y promover un estado floculado (Johnson y Norton, 1941, Lummus *et al.*, 1986), se puede citar:

-
- i. Alta salinidad
 - ii. Cationes polivalentes
 - iii. pH
 - iv. Alta temperatura

i) Alta salinidad

Tomemos como caso la arcilla bentonítica, su límite superior de salinidad para que esta se hidrate de una manera satisfactoria es hasta 2% p/p de NaCl. Por encima de esta concentración el NaCl causa la floculación y agregación de las partículas de arcilla (Darley, 1957). La incorporación de sales al fluido ocurre durante el transcurso de la operación de perforación, al atravesar formaciones con sal o domos salinos o por infiltración de agua salobre.

ii) Cationes polivalentes

El ión calcio (Ca^{+2}) es el contaminante más común que afecta a los fluidos de perforación, le siguen los iones magnesio (Mg^{+2}) y aluminio (Al^{+3}). El ión calcio puede provenir de las formaciones de anhidrita o yeso, como también del cemento del mismo pozo.

iii) El pH

Como las cargas de los bordes de las láminas de arcilla dependen del pH del medio, un pH menor a 7, propiciará la asociación cara-borde; es decir, el estado floculado.

iv) Alta temperatura

En condiciones de alta temperatura, el agua adsorbida en las arcillas tiende a liberarse, ocasionando que las partículas de arcilla se acerquen más entre sí, promoviendo la floculación.



Gráfico N° 28. Estado floculado de las partículas de arcilla.
Fuente. Elaboración propia.

Estado defloculado

En este estado, las partículas de arcilla se encuentran separadas de modo similar al estado disperso; ya sea por la acción de aditivos (defloculantes/dispersantes) o la dilución con agua. Los aditivos defloculantes no precipitan la sustancia contaminante sólo lo acondicionan, de manera que

posterior a la aplicación del aditivo defloculante se hace necesario determinar el tipo de contaminante y proponer un tratamiento para eliminarlo del fluido de perforación (Johnson *et al.*, 1941, Bogdanski *et al.*, 1982, Lummus *et al.*, 1986).

En general, las partículas de arcilla en los fluidos de perforación base agua pueden estar en los siguientes estados de asociación: defloculado-dispersado, defloculado-agregado, floculado-dispersado y floculado-agregado (Olphen, 1977) (Gráfico N° 29). En el tratamiento de los fluidos con defloculantes se desea alcanzar un estado de asociación de las partículas de arcilla entre los procesos defloculado-dispersado o parcialmente defloculado-agregado.



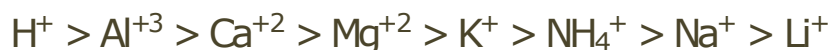
Gráfico N° 29. Estado floculado de las partículas de arcilla.

Fuente. Elaboración propia.

Capacidad de intercambio catiónico de las arcillas (CEC)

Las arcillas poseen carga eléctrica negativa como consecuencia de las sustituciones isomorfas que ocurren en las estructuras tetraédrica y octaédrica. Esta carga puede ser compensada por cationes que se pueden adsorber sobre la superficie, pudiendo dar lugar a fenómenos de intercambio de carga (Linares y Huertas, 1969). La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas tanto de las que forman parte de la formulación del fluido como las incorporadas, se debe a los cationes adsorbidos sobre la superficie y pueden ser intercambiados por otros cationes. La cantidad de cationes intercambiados por peso de arcilla se reporta como CEC y en los fluidos como valor de azul de metileno. La CEC se expresa en miliequivalentes de cationes por cada 100 g de arcilla seca (meq/100 g). Entre las arcillas más comunes que se utilizan y se incorporan a los fluidos de perforación están: la montmorillonita con una CEC entre 80 – 150 meq/100 g, las illitas y las doritas entre 10 – 40 meq/100 g y las caolinitas entre 3 – 10 meq/100 g (API 13B-1, 2003).

En los fluidos de perforación base agua es importante conocer la cantidad de arcilla disponible con capacidad de intercambio porque afecta las propiedades reológicas. Una manera práctica y sencilla de determinar el contenido de arcilla reactiva o hinchable en el fluido de perforación, es mediante la prueba de azul de metileno (MBT, por sus siglas en inglés), la cual proporciona un estimado de la CEC aparente de las arcillas. El orden preferencial para el intercambio catiónico se puede generalizar aplicando el siguiente orden en capacidad de sustitución:



En esta secuencia de cationes de varios elementos y sustancias, cualquier catión que se encuentre a la izquierda, reemplazará cualquier catión a su derecha. No obstante, si la concentración de un catión que se encuentre a la derecha es significativamente más alta que el catión inmediatamente a la izquierda, este lo reemplazará.

La prueba de MBT en los fluidos de perforación base agua, es una estimación de la capacidad total de intercambio de los cationes con todos los minerales arcillosos presentes en el mismo y es una medida obligatoria de los fluidos en el taladro. El ensayo se lleva a cabo titulando una muestra de fluido, previamente digerida térmicamente con ácido sulfúrico 5N y peróxido de hidrógeno al 3%, con una solución estandarizada de azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) grado reactivo ACS ($1\text{mL} = 0,01$ miliequivalentes). Se realiza sobre un papel de filtro de celulosa como medio poroso donde se va colocando una muestra de fluido y se va titulando gota a gota con el azul de metileno hasta lograr un viraje del color azul a hacia azul verdoso en la periferia de la gota de la muestra de fluido, como se muestra en el esquema (véase Gráfico N° 30). Luego, el volumen gastado del reactivo titulante azul de metileno, se divide entre el volumen de la muestra de fluido (Ecuación 1) o alternatively el contenido de la porción de sólidos secos (Ecuación 2). También el valor de MBT se puede reportar como bentonita sódica equivalente, asumiendo un valor CEC de 70 meq/100 g y expresándolo en forma de lb/barril (Ecuación 3) (API 13B-1, 2003).

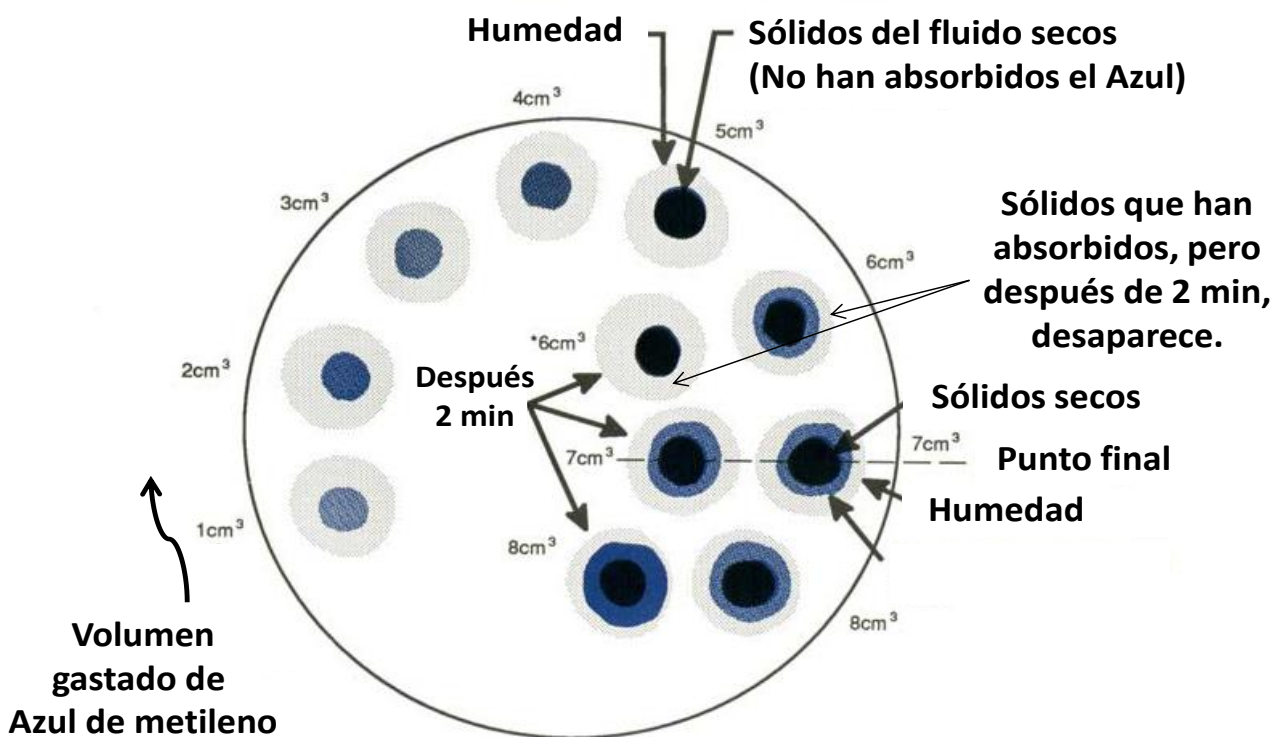


Gráfico N° 30. Esquema de la prueba titulación con azul de metileno sobre papel de filtro absorbente para la estimación del valor de MBT.

Fuente API 13B-1 (2003).

$$MBT = \frac{\text{Vol.gastado Azul de metileno}}{\text{Vol.gastado de fluido}} \quad (1)$$

$$MBT = \frac{\text{Vol.gastado Azul de metileno (ml)}}{\text{Peso sólidos secos (g)}} \quad (2)$$

$$Bentonita \equiv \frac{5(\text{Vol.gastado Azul de metileno (ml)})}{\text{Vol.gastado de fluido (ml)}} \quad (3)$$

Aditivos que mejoran las funciones de los fluidos de perforación petrolera

Las operaciones de perforación, por su particularidad, ocasionan severas alteraciones en las propiedades reológicas y fisicoquímicas de los fluidos de perforación. Estas alteraciones provienen esencialmente de dos fuentes: i) formación geológica y ii) operativa. La formación geológica está conformada por altos contenidos de minerales arcillosos, domos salinos y aguas salobres y estas sustancias se incorporan al fluido durante la perforación, perturbando las propiedades iniciales del fluido. En consecuencia, los fluidos de perforación deben formularse con aditivos o sustancias químicas que contrarresten los efectos negativos que producen la contaminación por arcillas, yeso y cemento en las propiedades químicas y físicas.

En la actualidad existen más de 3.000 aditivos distintos para aplicar en los fluidos de perforación (Skalle, 2013). Entre los aditivos comúnmente utilizados que cumplen estas funciones se encuentran: viscosificantes, reductores de viscosidad, densificantes, controladores de filtrado, emulsificantes, materiales anti-pérdida, defloculantes, dispersantes, floculantes, anticorrosivos, antiespumantes, amortiguadores de pH, biocidas, secuestrantes de CO_2 (g) y H_2S (g), lubricantes y surfactantes (catiónicos, aniónicos y no iónicos). A continuación se esboza una descripción somera de cada uno de ellos:

Aditivos viscosificantes

Entre el grupo de aditivos que controlan la viscosidad en los fluidos de perforación se encuentran: la arcilla bentonita sódica, polímeros aniónicos de bajo y alto peso molecular a base de almidones modificados, poliacrilamidas y polisacáridos como la goma xantano, goma guar, goma de tara y almidones. La bentonita sódica es ampliamente utilizada en las formulaciones de los fluidos de perforación base agua de bajo contenido polimérico y tiene una alta capacidad de intercambio catiónico (Bourgoyne, 1986, Caenn *et al.*, 2011). Una simple manera de incrementar la viscosidad de los fluidos de perforación base agua, es hacer reaccionar un polímero aniónico con la bentonita sódica contenida en el fluido para inducir un proceso controlado de floculación y proporcionar las propiedades reológicas necesarias y suficientes que permitan el transporte y la remoción de los recortes o ripios de perforación hacia la superficie del pozo (Gates y Bouazza, 2009).

Aditivos controladores de pérdida de filtrado

Son polímeros no iónicos de bajo peso molecular que no interaccionen con los sólidos. Controlan la pérdida de filtrado incrementando la viscosidad del fluido de perforación e impermeabilizando los poros del revoque. Los aditivos más comúnmente utilizados son los almidones naturales y modificados de maíz, papa y yuca.

Aditivos reductores de la fricción hidráulica

La utilización de polímeros sintéticos especiales en el fluido de perforación proporciona una capa protectora de fluido base a lo largo de la pared de la tubería. Las moléculas de estos polímeros se mueven aleatoriamente como en el movimiento Browniano. Los aditivos más utilizados son el hidroxietil celulosa (HEC), grasas lubricantes minerales y sintéticas.

Aditivos para el control de pH y la alcalinidad

Entre las sustancias más comúnmente empleadas para ajustar el pH y la alcalinidad de los fluidos de perforación se encuentran la cal viva (CaO) y apagada (Ca(OH)_2), la soda cáustica o hidróxido de sodio (NaOH), el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y el hidróxido de potasio o potasa cáustica (KOH).

Aditivos bactericidas

Como lo indica el término son aditivos que se agregan al fluido para reducir la formación de colonias bacterianas en los fluidos de perforación; entre los que más se utiliza están: paraformaldehído, cal viva, soda cáustica, sulfito de sodio, hidrocarburos clorados, sales de metales pesados, entre otros.

Aditivos usados como precipitadores de las sales de calcio

Para evitar los efectos adversos de los iones calcio (Ca^{+2}) en los fluidos de perforación por la incorporación de anhidrita y yeso, se adicionan polifosfatos, soda ash (Na_2CO_3), soda cáustica (NaOH) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Aditivos inhibidores de corrosión

Entre los aditivos más comunes para minimizar la corrosión se hallan las sales de aminas y la cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Aditivos antiespumantes

Son utilizados para prevenir el desarrollo de una excesiva espuma en los tanques de almacenamiento y de recirculación de los fluidos de perforación, así como en la sarta de perforación. Comúnmente se utilizan alcoholes de ocho carbonos (Octanol).

Aditivos surfactantes o emulsificantes

Son sustancias usadas para prevenir la separación de fases en los fluidos de perforación y mantener la homogeneidad. Su mecanismo de acción es por medio de la mezcla de dos sustancias antagónicas.

Aditivos lubricantes

Reducen el coeficiente de fricción lo que permite una mayor eficiencia en la transmisión de la fuerza a la sarta de perforación. Se utilizan los siguientes aditivos: grafito, aceites minerales y sintéticos, jabones, detergentes entre otras sustancias.

Aditivos defloculantes

Los defloculantes tienen la función de mantener dispersos el particulado de los fluidos de perforación al permitir la actuación de fuerzas repulsivas negativas entre las partículas de arcilla, que a su vez contribuyen con dos funciones que favorecen las labores de perforación: i) facilitar el control de la viscosidad y ii) facilitar el control de filtrado que se mantiene en un intervalo de volumen óptimo. Para mantener el fluido de perforación en estado disperso (defloculado), deben maximizarse las cargas eléctricas negativas (fuerzas eléctricas repulsivas) entre las partículas de arcilla, en correspondencia con la teoría DVLO de la doble capa eléctrica. Entre las sustancias más utilizadas como defloculantes se encuentran los lignosulfonatos, los taninos modificados y no modificados químicamente (Henrique *et al.*, 1965) (Gráfico N° 31).

Existen tres maneras de incrementar la densidad de las cargas negativas en el fluido de perforación base agua:

1. Aumentando el pH, lo cual favorecerá el incremento de los grupos de cargas eléctricas negativas en los frentes o bordes de las partículas de

arcilla; el aditivo más utilizado es el hidróxido de sodio (NaOH). Su adición al fluido de perforación mantendrá el pH alcalino, estabilizando la suspensión de las arcillas en el seno del fluido de perforación.

2. Adicionando sustancias poliméricas con cargas eléctricas negativas que actúan como defloculantes, porque neutralizan las cargas eléctricas positivas en los bordes de las plaquetas de arcillas e incrementan la densidad de carga eléctrica negativa en los bordes de las partículas arcilla. Entre los aditivos defloculantes de mayor recurrencia en el mercado se encuentran los lignosulfonatos, los taninos modificados y los lignitos. La efectividad defloculante de estas sustancias es relativamente alta, porque la superficie del borde de las partículas de arcilla es pequeña y está cargada positivamente en comparación con la superficie de la cara que está cargada negativamente, de manera que la neutralización ocurre rápidamente y las partículas de arcilla se separan y ocurre la defloculación. En el caso particular de los aditivos defloculantes a base de taninos, teóricamente estos pueden actuar a través de tres mecanismos de defloculación: intercambio catiónico, efectos por la doble capa eléctrica a consecuencia de la repulsión por efectos estéricos y acomplejantes o quelatantes (Aditivos cerámicos, 2019).
3. Utilizando distintas distribuciones de tamaño de partículas (ej. 10 - 15 μm , 20 - 25 μm , 30 - 35 μm , 40 - 45 μm de aditivos densificantes como: carbonato de calcio (CaCO_3) y dolomitas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) como barrera física en la atenuación de la atracción de las cargas eléctricas y promover la dispersión.

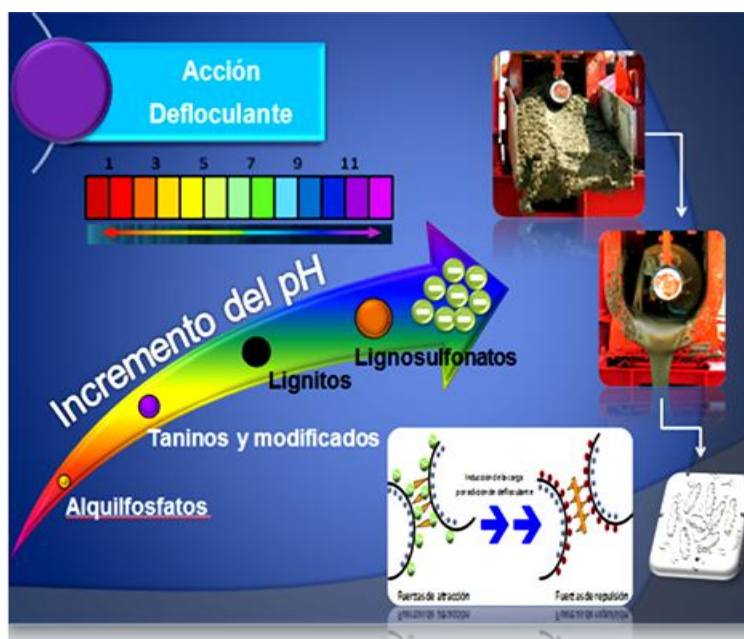


Gráfico N° 31. Esquema general de la acción defloculante de los taninos y similares en los fluidos de perforación base agua.

Fuente. Elaboración propia.

Aditivos inhibidores de arcillas

Son utilizados para prevenir el derrumbe de las paredes del hoyo de perforación por intercambio catiónico de iones de sodio de las partículas de arcilla por iones de potasio, con la finalidad de evitar un hinchamiento desproporcionado de dichas partículas. Por lo general se recurren a sales de potasio inorgánicas y orgánicas, como por ejemplo el KCl y el CH_3COOK .

Aditivos secuestrantes de oxígeno (antioxidantes)

Son sustancias capaces de retardar o prevenir la oxidación de otras moléculas (inhibición oxidativa), comportándose como un agente reductor, actuando en las diferentes etapas o secuencias o reacciones en cadena

oxidativa (Halliwell, Gutteridge y Arvoma, 1987, Halliwell, 1990). El término “antioxidante” fue utilizado originalmente para referirse específicamente a las sustancias químicas que eliminaban o sequestraban la molécula de oxígeno (O_2) en los procesos químicos industriales, entre los cuales: corrosión, vulcanización y la polimerización de los combustibles en los motores de combustión interna (Matill, 1947, Salehi *et al.*, 2018).

La oxidación es una reacción química de transferencia de electrones de una sustancia a un agente oxidante. Los antioxidantes requieren completar su dupla redox y en el caso de los polímeros, las semi-reacciones redox son las siguientes:



Normalmente son clasificados como antioxidantes a los sequestrantes de radicales, quelatantes de metales, sequestrantes de oxígeno, sustancias regeneradoras o desactivadoras. Se emplean comúnmente las sales de sulfito (sulfito de sodio y bisulfito de sodio), sales de formiato, hidrazina (sustancia mutagénica), p-fenileno, diamina, borohidruro de sodio, hidrodoruro de dopamina, fenilhidrazina, hidroquinona, aluminio en polvo, dimetilhidrazina, ácido ascórbico, entre otras para remover grupos funcionales que tienen asociado el oxígeno, no obstante, la mayoría de estas sustancias son tóxicas y peligrosas, además costosas.

Con el avance de la bio-medicina, las investigaciones sobre las sustancias antioxidantes y pro-oxidantes se extendieron a los procesos biológicos y abrió un inmenso campo de investigación sobre el papel que juegan estas sustancias en el organismo humano (Jacob, 1995, Vertuani,

2004, Salehi *et al.*, 2018). Se ilustra en el Gráfico N° 32, una clasificación general de los antioxidantes según Carocho y Ferreira (2013). De acuerdo con esta clasificación, los taninos (ácidos gálico y elágico) pertenece al grupo de los ácidos fenólicos y específicamente al sub-grupo de los ácidos hidroxibenzoicos, motivado a su alto contenido en taninos hidrosolubles (elagitaninos y galotaninos) (Okuda, 1995, Chung, 1998; Nakagawa *et al.*, 1999, Khanbabaee *et al.*, 2001, Edelman *et al.*, 2002, Pérez *et al.*, 2017) (Gráfico N° 33).

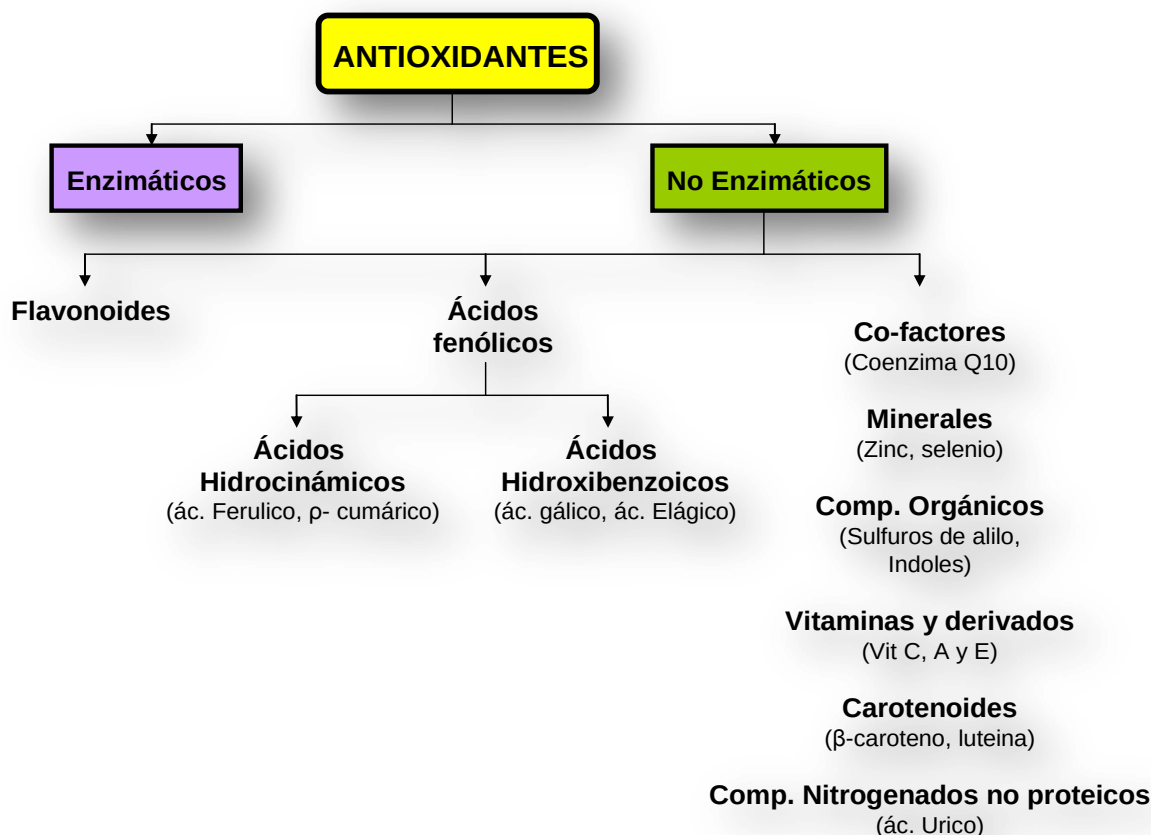


Gráfico N° 32. Clasificación general de los antioxidantes.

Fuente. Datos tomados de Carocho y Ferreira (2013).

Los elagitaninos tienen una elevada reactividad y astringencia entre los taninos hidrosolubles (Michel *et al.*, 2011), la cual se ve reflejada en la rapidez con que reacciona con el oxígeno molecular frente a un grupo de taninos diferentes estructuralmente. Gülçin *et al.* (2010), mostraron la actividad antioxidante y secuestrante de radicales libres por el ácido tánico. Se ha observado que la velocidad de consumo de oxígeno por los taninos hidrosolubles sigue una cinética de segundo orden que depende de la concentración de oxígeno disuelto, el tipo de tanino y la temperatura de reacción (Pascual *et al.*, 2017). El alto contenido de taninos en los extractos vegetales no es relevante para lograr una alta capacidad antioxidante, más bien al contenido de taninos hidrosolubles presentes. La inhibición de formación de cromo VI en los cueros por la acción de los taninos de la tara y valonea, se ve favorecida por el alto contenido de taninos hidrosolubles en estas especies (Ozkan *et al.*, 2015).

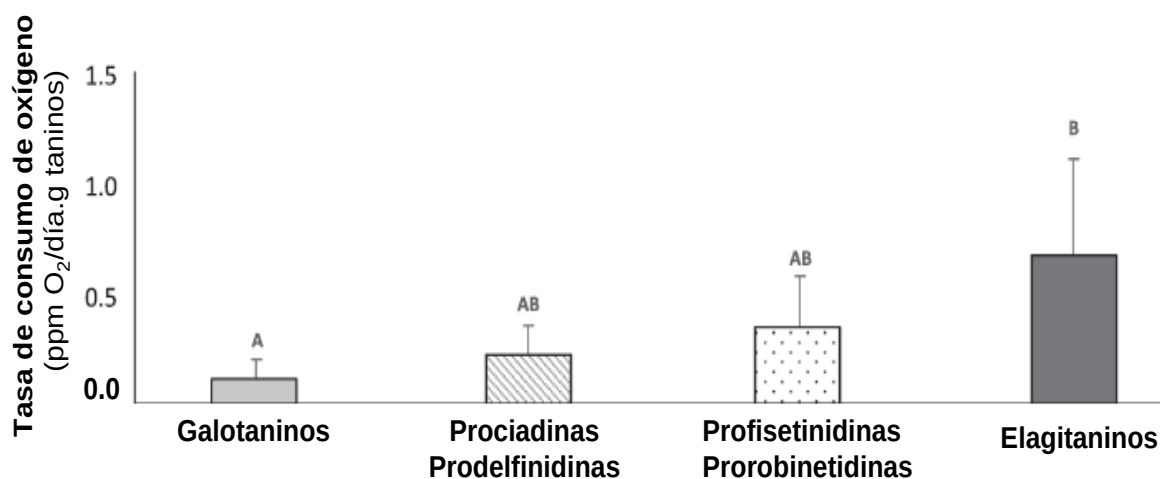
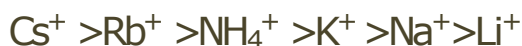


Gráfico N° 33. Tasa de consumo de oxígeno de los taninos estructuralmente diferentes en función de su origen botánico y de su naturaleza química. Datos tomados de Pascual y Vignault, (2017).

Evaluación de la eficiencia y desempeño de los aditivos defloculantes

Las arcillas son sólidos cuya estructura está fundamentada por tetraedros y octaedros de aluminosilicatos y sobre estos se encuentran unidos por enlace covalente los cationes Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , entre otros. También se encuentran unidos por enlace iónico, los cationes Ca^{+2} , Na^{+} y K^{+} .

Cuando ocurre la floculación de las partículas de arcilla debida a la incorporación de contaminantes al fluido, esta puede ser menos o más complicada dependiendo de si el catión intercambiado es diferente al catión de la arcilla que forma parte de la formulación del fluido de perforación. Conforme con la serie catiónica conocida como "Hoffmeister", existen ligeras diferencias en el grado de floculación de las partículas de arcillas en el fluido (Lepoitevin *et al.*, 2014, y Cacace *et al.*, 1997).



Si la concentración de la arcilla en el fluido es suficientemente alta, la floculación causará la formación de una estructura de gel continua conformada de flóculos individuales. Estas estructuras de geles se van incrementando ligeramente con el tiempo, a causa de que las partículas de arcilla se orientan en posiciones de mínima energía libre bajo la influencia del movimiento Browniano de las moléculas de agua (Posición de mínima energía se puede lograr cuando el borde positivo de una partícula se mueve hacia la superficie negativa de otra partícula) (Hauser *et al.*, 1937). La floculación puede ser prevenida o revertida por sustancias denominadas defloculantes.

Los aditivos defloculantes actúan químicamente adsorbiéndose sobre las partículas de arcilla por intercambio aniónico (Jessen, 1963 y Olphen, 1977).

La norma ISO 10416 (2008) concerniente a las Industrias de Petróleo y Gas natural-Fluidos de perforación y ensayos estandarizados, contempla una prueba de defloculación para la evaluación estandarizada de la eficiencia de los aditivos defloculantes empleados en los fluidos de perforación base agua. La prueba de laboratorio está diseñada para evaluar la eficiencia relativa de un defloculante en un fluido formulado a base de una suspensión de arcilla bentonita sódica sin densificantes (barita o carbonato de calcio). Luego, se induce a la suspensión arcillosa a un estado floculado severo por adición de NaCl y NaCl con yeso. Se agrega a cada formulación el aditivo defloculante a evaluar, se miden los parámetros reológicos antes y después del envejecimiento rotativo a 150 °F y 350 °F respectivamente. Luego, la determinación de la eficiencia del aditivo defloculante se encuentra en función del desempeño reológico mostrado ante los parámetros reológicos (Viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel) (Ecuación 6).

$$\% \text{ Eficiencia} = \left[\text{Desempeño}_{\text{Muestra}} - \text{Desempeño}_{\text{Referencia}} \right] \times 100$$

(6)

En general, la prueba de defloculación está concebida como una prueba de eficiencia comparativa entre los defloculantes (referencia y muestra) y no debe ser interpretada como una prueba definitiva para formulaciones de fluidos de perforación base agua. Para ello, es necesario realizar los ensayos conforme con las prácticas recomendadas para pruebas de fluidos de perforación base-agua (API 13B-1, 2003). Estas pruebas se realizan formulando un fluido de perforación convencional base agua con todos los

componentes estándares: viscosificantes, reguladores de pH, densificantes. Luego, se induce un estado floculado con las sustancias contaminantes que comúnmente se incorporan al fluido durante la perforación, como es el caso de: NaCl, anhidrita (CaSO_4) o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cemento API clase B por separado. Después, a cada una de las formulaciones preparadas se le va agregando el aditivo defloculante a distintas concentraciones por barril. Se determinan las propiedades reológicas antes y después del envejecimiento rotativo a 150 °F y 350 °F. Los resultados se muestran en reogramas de desempeño reológico a las distintas velocidades de corte para cada una de las formulaciones de fluido con distintas concentraciones de los aditivos defloculantes de referencia y muestra a evaluar (Gráfico N° 34).

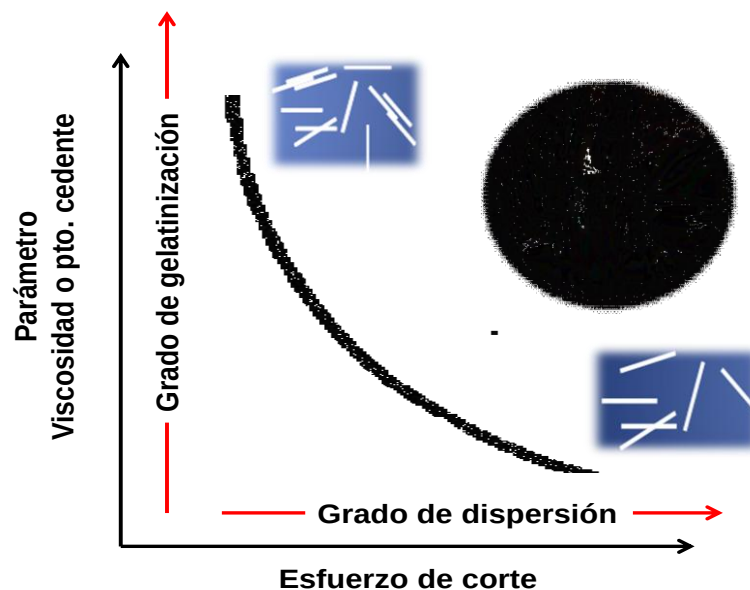


Gráfico N° 34. Reograma típico de un fluido de perforación tratado con aditivos defloculantes. Fuente. Elaboración propia.

Teoría de la doble capa eléctrica y la interacción entre las partículas de arcilla

La teoría de la doble capa eléctrica denominada DLVO, término tomado de las iniciales de los autores (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) y propuesta en 1943, se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals propia de cada partícula de arcilla, independientemente de efectos estéricos. El potencial total de interacción (V_T) entre las partículas coloidales se podría calcular como la suma de la repulsión electrostática correspondiente a la interacción de las dobles capas (V_R) y la energía de atracción de van der Waals (V_A) (véase Ecuación 7), la cual explica los estados de agregación de las arcillas en suspensión acuosa o aceitosa. Las partículas de arcillas se aglomeran o no, dependiendo de la concentración de las fuerzas repulsivas y atractivas. Esta interacción entre las partículas de arcilla es también influenciada por el movimiento Browniano de las mismas, llegando a ser un factor importante cuando los coloides de arcillas se acercan entre sí y comienzan a interferirse por efecto de la doble capa eléctrica. Estas fuerzas son aditivas y requieren vencer una barrera energética para superar esta repulsión y promover la unión entre las partículas.

$$V_T = V_R + V_A \quad (7)$$

Esta barrera energética, alcanza un valor máximo cuando las partículas están muy juntas y se reducen a valor cero fuera de la doble capa eléctrica. La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática. Esta barrera energética se visualiza gráficamente mediante la curva combinada llamada "energía neta de interacción" (Gráfico N° 35).

En la curva energética, se coloca por conveniencia las fuerzas de repulsión en su parte superior y las fuerzas atractivas en la parte inferior. Las fuerzas repulsivas de las arcillas suelen simbolizarse por pequeños cristales que tienen un superávit de cargas negativas provenientes de la contribución de carga de los iones en solución que son atraídos electrostáticamente hacia la superficie.

Cuando dos partículas cargadas negativamente se aproximan una a la otra, habrá más repulsión entre las partículas que se encuentran más cercas comparado con las que están más distantes. El espesor de la capa electrostática puede ser comprimido por un aumento de la concentración de los electrolitos por medio de la disolución de sales, disminuyendo la distancia entre las partículas de arcillas. En cambio, las fuerzas atractivas de van der Waals (Gráfico N° 36) que son fuerzas intermoleculares más débiles en comparación con las fuerzas intramoleculares (enlaces covalentes o iónicos), que se establecen entre moléculas eléctricamente neutras (tanto polares como no polares); surgen de la atracción espontánea de dipolos que se activan por las distorsiones de la nube electrónica de cada átomo

(movimiento térmico, baja concentración de iones, etc.). Esta fuerza atractiva es prácticamente independiente de la concentración de electrolitos, decae rápidamente con la distancia y es inversamente proporcional a la distancia al cubo ($1/d^3$). Las fuerzas atractivas de van der Waals incluyen a las fuerzas dipolo-dipolo (Fuerzas de Keesom y puentes de hidrógeno), dipolo-dipolo inducido (Fuerzas de Debye) y dipolo instantáneo-dipolo inducido (Fuerzas de London o dispersivas). Estas fuerzas atractivas y repulsivas son las que determinan las propiedades físicas de las sustancias tales como: la reología, el estado de agregación, la tensión superficial, la solubilidad, la densidad, el punto de fusión y ebullición, entre otras (Schofield y Samson., 1952).

En el gráfico de la curva de energía interacción neta, el valor de energía neta se muestra arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo formando la curva de interacción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía, la altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar, éstas deben tener suficiente energía cinética para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides arcillosos pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals (Engelmann *et al.* 1967).

De modo que, en un estado defloculado, las interrelaciones entre las partículas de arcilla por las fuerzas atractivas y repulsivas tendrán una fuerza neta negativa y predominantemente repulsiva, afectando los parámetros reológicos y el control de filtrado de los fluidos de perforación.

Potenciales Z y E_h como variables para evaluar el estado de agregación de las partículas de arcilla por la acción de aditivos defloculantes

Los sistemas coloidales pueden ser tan viscosos como una lechada de cemento o un fluido de perforación, o sin viscosidad como el agua. Por lo general, los sistemas coloidales con frecuencia son acuosos, aunque también pueden no serlo. Para cada caso, tanto las propiedades físicas como el comportamiento de las suspensiones están íntimamente relacionados con las propiedades de los coloides, de aquí la importancia de la comprensión de estas interacciones coloidales para poder manejar las condiciones de aglomeración y defloculación de las partículas coloidales en un determinado fluido.

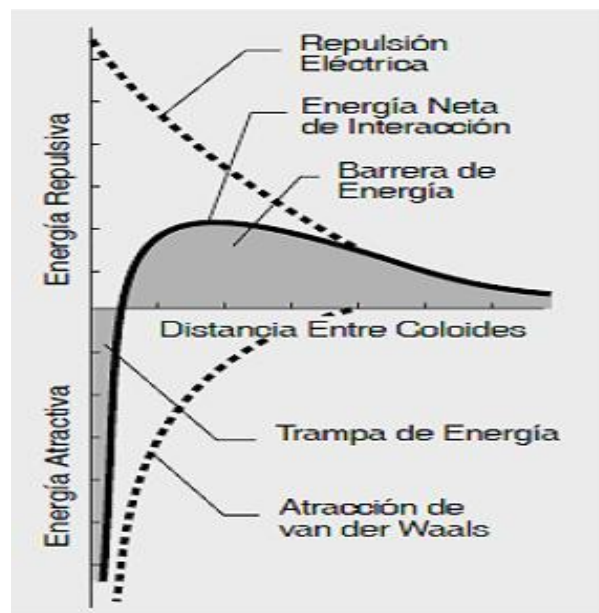


Gráfico N° 35. Gráfica de la curva de energía interacción neta.

Fuente. Manual equipo zeta-meter (2010).

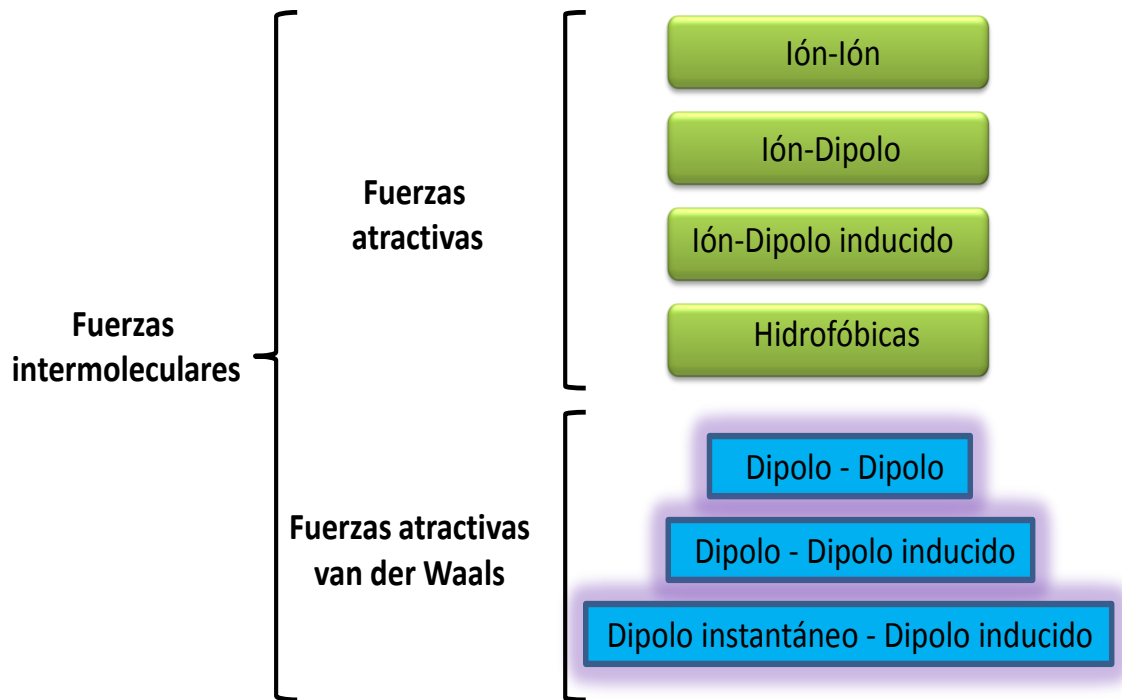


Gráfico N° 36. Tipos de fuerzas de atractivas. Fuente. Elaboración propia.

Como cada coloide tiene una carga eléctrica, ya sea esta positiva o negativa, da lugar a que se produzcan fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides más cercanos, lo cual como ya lo hemos visto, es explicado por la teoría de la doble capa eléctrica que acabamos de exponer. De conformidad con ésta teoría es posible visualizar una atmósfera iónica en la proximidad de un coloide y explicar el comportamiento como si fuese una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, en la que los iones positivos que neutralizan sus cargas son aleatoriamente

expulsados. Por consiguiente, se desarrolla una carga eléctrica superficial que es compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa (capa Stern). Entre esta capa y el seno del líquido se genera una capa difusa, que en conjunto con la capa de Stern, forma la denominada doble capa eléctrica (Manual equipo Zeta-Meter, 2010).

A continuación se describen los efectos del coloide sobre el ión positivo (llamado contra-ión) en la solución:

Efecto de la capa de Stern sobre contra-iones adicionales

La acción de atracción del coloide cargado negativamente sigue actuando sobre los contraiones atrayéndolos hacia la capa de Stern, pero estos son a su vez rechazados por los iones de la misma carga que formaron la capa de Stern. Estos contraiones rechazados en un equilibrio dinámico forman una nueva capa llamada capa difusa. En estas condiciones, se alcanza un equilibrio entre los contra-iones abundantes en la superficie de los coloides y los contra-iones en el seno de la disolución (Gráfico N° 37).

La capa difusa puede entenderse como una atmósfera cargada que rodea completamente al coloide. De manera que a cualquier distancia de la superficie del coloide, la densidad de carga será la diferencia de concentración entre los iones positivos y negativos. La densidad de carga será mayor cerca de la superficie del coloide porque es una función de la estructura de los sólidos (Gráfico N° 38). Una alta densidad de carga generará un alto potencial de repulsión y una doble capa de mayor espesor.

Los contra-iones en las capas de Stern y difusa, son los que juntos denominaremos la doble capa. El espesor de la doble capa dependerá de la concentración de las especies oxidadas, reducidas, de los tipos de iones en la disolución, de los coloides de los materiales arcillosos y de los esfuerzos de corte (Gráficos N° 39).

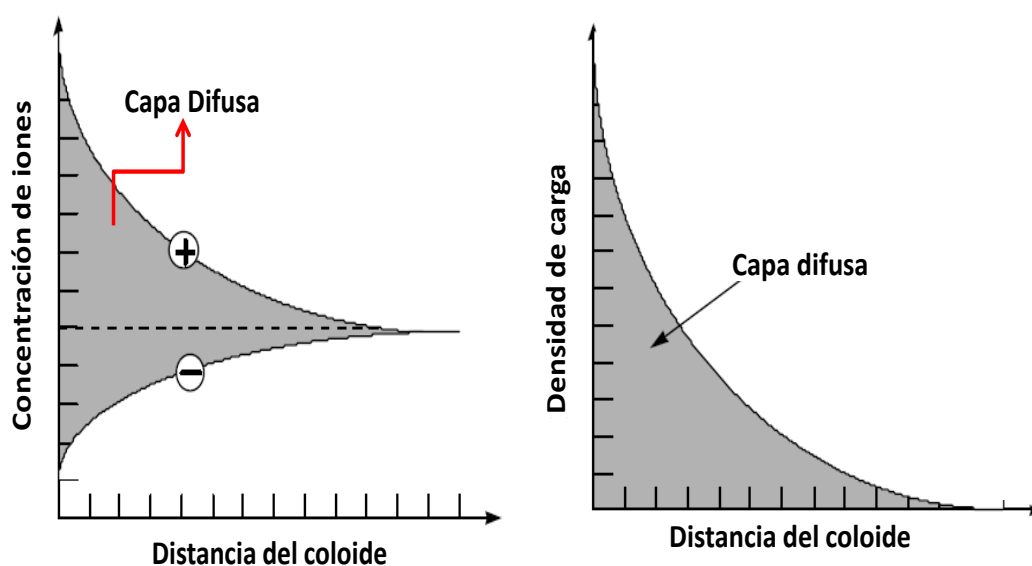


Gráfico N° 37. Curvas de la variación de la concentración de iones y la densidad de carga en función de la distancia al coloide. Fuente. Manual equipo zeta-meter (2010).

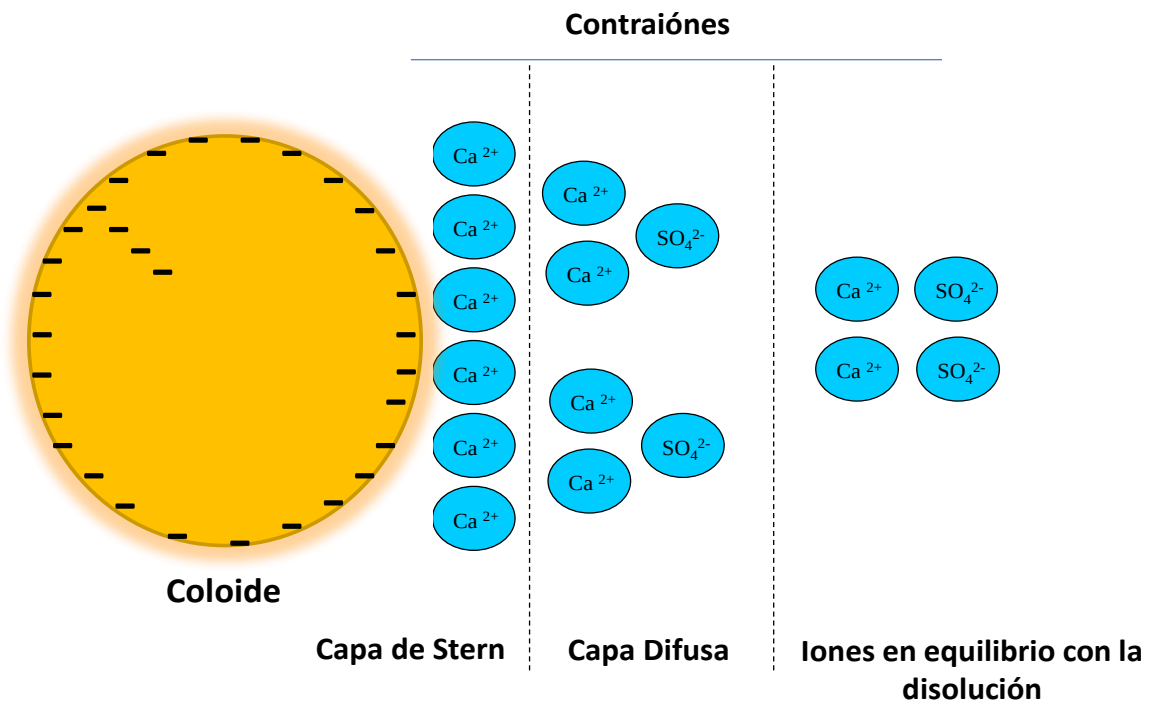


Gráfico N° 38. Modelo esquemático de la doble capa eléctrica.
Fuente. Elaboración propia.

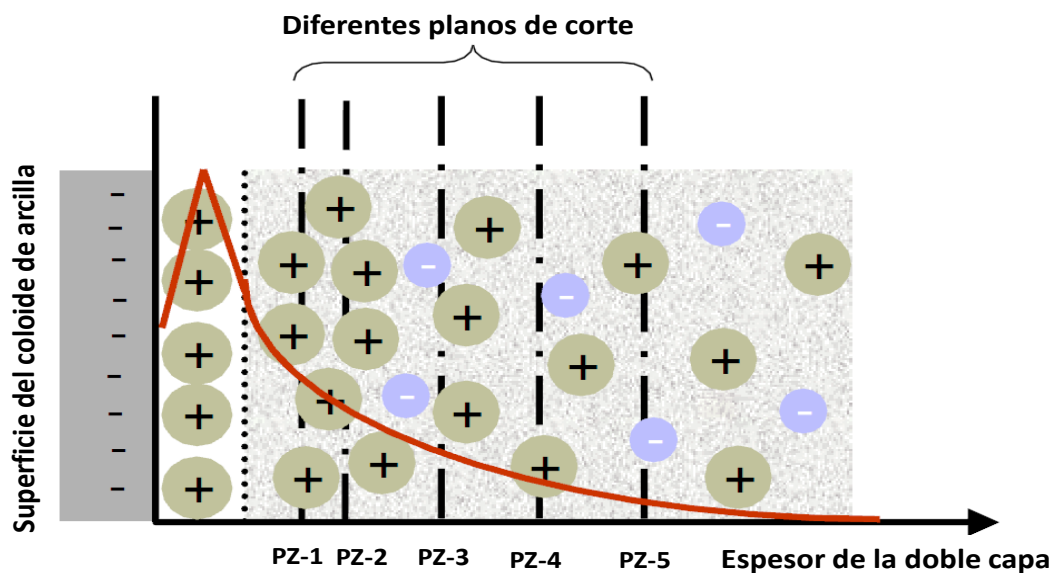


Gráfico N° 39. Esquema de diferentes planos de corte y potenciales Z en función del esfuerzo de corte. Fuente. Elaboración propia.

Entre el coloide cargado negativamente y la capa difusa se genera un potencial eléctrico en la disolución, el cual tiene un valor máximo en la superficie y decae gradualmente al alejarse de esta, hasta alcanzar el valor cero fuera de la capa difusa. La capa difusa puede ser visualizada como un espacio eléctricamente cargado que rodea al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. La magnitud de este valor da una idea de la fuerza repulsiva del coloide y sus contra-iones. El potencial que se localiza entre el límite de la capa de Stern y la capa difusa, es llamado potencial Z. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego (véase Gráfico N° 40).

El potencial Z ayuda a monitorear el comportamiento entre el coloide y las fuerzas de repulsión del mismo, ya que no se puede medir el potencial en la superficie del coloide.

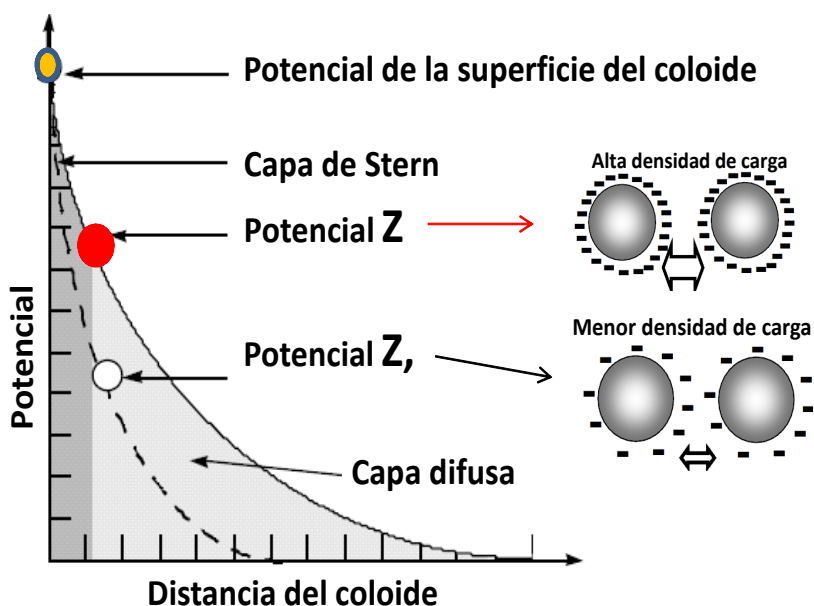


Gráfico N° 40. Potencial Z y superficial del coloide, con variación del potencial Z y variación de densidad de iones en la capa difusa.

Fuente. Manual Zeta-Meter (2010).

En la práctica, la medición del potencial Z en mezclas muy viscosas o con alto contenido de sólidos, como por ejemplo los fluidos de perforación, requiere que la muestra se encuentre muy diluida (contenido de sólidos $\leq 0,01$ %) de lo contrario la determinación del potencial Z presentará incertidumbre por el alto nivel de interferencias. Por ende, la determinación directa del potencial Z en los fluidos de perforación base agua con alto contenido de sólidos o contaminado no es confiable, a menos que la muestra de fluido pueda ser diluida sin perder las propiedades reológicas que caracteriza al sistema fluido-arcilla-defloculante.

Efecto del coloide sobre el contra-ión

En un momento determinado, la atracción del coloide cargado negativamente promueve la formación de una capa rígida adyacente de contraiones alrededor de la superficie del coloide. En este modelo esta capa inicial es denominada capa de Stern.

Potencial de oxidación y reducción (Eh)

Otra manera de medir el avance del estado de agregación de los sistemas coloidales y de las sustancias defloculantes en soluciones acuosas de manera indirecta, es por medio de la medición del potencial de reducción y oxidación (Eh , por sus siglas en inglés) el cual varía en función del pH del medio acuoso y es afectado por las reacciones de oxidación y reducción (redox) (M. del Álamo *et al.*, 2006, Palmqvist *et al.*, 2006, Salinas *et al.*, 2011).

En el modelo simplificado de la DVLO, el límite entre las fases sólida y líquida en el seno de una disolución, es una doble capa eléctrica, que consiste en una capa de cargas positivas (cationes) en la superficie del electrodo (plano del electrodo) y una capa contigua de cargas negativas (aniones) en la disolución (plano de Helmholtz) o viceversa. Este ordenamiento crea una diferencia de potencial (potencial de Galvani) entre el electrodo y la disolución (Atkins *et al.*, 2006) (véase Gráfico N° 41).

En varios minerales arcillosos y taninos en suspensión coloidal, los iones determinantes del potencial son los iones hidronio (H^+) e hidroxilos (OH^-). Como la carga superficial del coloide o partícula no se puede medir directamente, se determina la diferencia de potencial entre la superficie del coloide y la solución, lo que se denomina potencial superficial (E). Este potencial (E) es afectado por las reacciones redox que puedan ocurrir en el sistema. Dado que las concentraciones relativas de las especies oxidadas y reducidas afectan el potencial superficial, a estas especies al igual que los iones hidronio e hidroxilo se les denomina especies iónicas determinantes del potencial de la suspensión arcillosa. Esto significa que la carga superficial de las partículas de arcilla variará con el pH, por lo tanto, se tendrá una carga positiva a pH bajos (especies oxidadas) y una carga negativa a pH altos (especies reducidas). Por consiguiente, donde el pH de la carga superficial sea neutra, se le denomina punto de carga cero (Atkins *et al.*, 2006).

El Eh es una medida de la capacidad de transferir electrones ya sea por oxidación o reducción e indica la actividad de los electrones de manera colectiva y puede involucrar a varias especies iónicas que contribuyan a la transferencia de electrones en las reacciones redox. Esta capacidad viene expresada por la ecuación de Nernst (Ecuación 8) (Rabinowitz, 1985).

$$E_h = E^\circ - (RT/nF) \ln\left(\frac{[Red]^b}{[Oxd]^a}\right) \quad (8)$$

Donde:

Eh : valor del potencial redox de la reacción.

E^0 : valor del potencial estándar particular para cada media reacción y tiene un valor constante que no es afectado por la relación agente oxidante/agente reductor, ni por la temperatura.

RT/nF : número de Nernst.

$[Red]^b/[Oxd]^a$: relación de concentraciones de las sustancias oxidante y reductora.

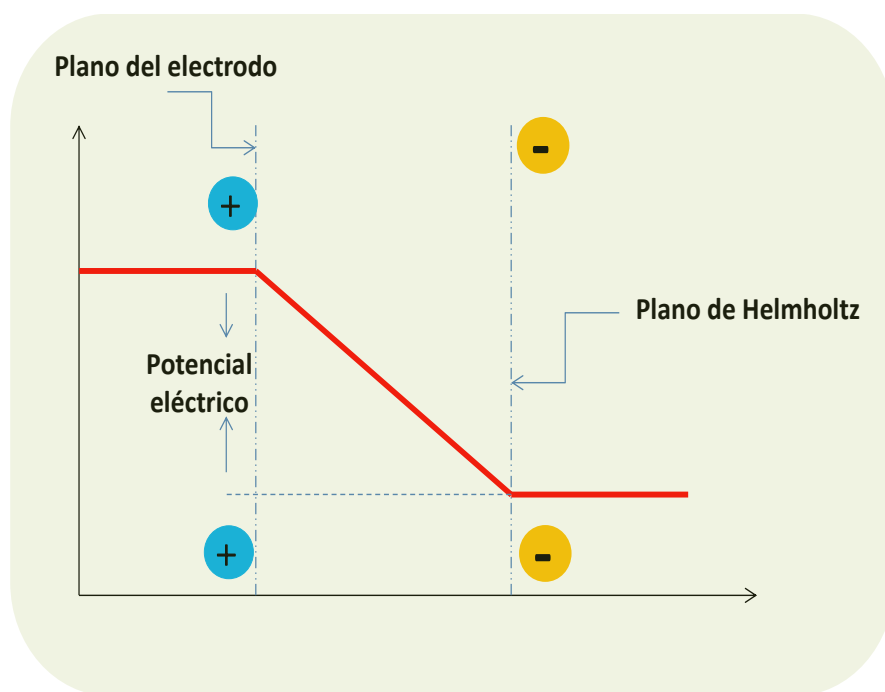


Gráfico N° 41. Modelo simplificado de la interfase electrodo-disolución. Fuente. Atkins y De Paula (2006).

Ahora bien, esta medida de la capacidad de transferir electrones, dada por el potencial Eh , puede relacionarse electroquímicamente con el efecto que ocasionan las especies oxidadas y reducidas sobre el espesor de la doble capa

eléctrica y está sobre el estado de agregación de las partículas coloidales. En su ensayo, Yamamoto (2008), plantea una relación electroquímica tomando en consideración la ecuación de Nernst y la teoría Butler-Volmer. Yamamoto, asume que la reacción redox ($\text{Oxd}^Z + ne^- \leftrightarrow \text{Red}^{Z-n}$) tiene lugar en el plano de reacción $Z = Z_2$. Ahora bien, cuando el efecto de la doble capa eléctrica no es considerada, es decir, la densidad de carga superficial es baja y el plano de reacción no está cerrado al electrodo, el potencial (φ_2) en el plano de reacción puede ser insignificante y por consiguiente, el potencial es equivalente al potencial (φ_S) de la solución.

$$\varphi_2 \cong \varphi_S = 0 \quad (9)$$

Cuando el potencial externo ($E = \varphi_M - \varphi_S$) es aplicado sobre el electrodo, la diferencia de potencial electroquímico (Δ_0) de los reactantes y de los productos, viene a ser:

$$\Delta_0 = zF\varphi_S - nF\varphi_M - (z - n)F\varphi_S = -nF(\varphi_M - \varphi_S) = nFE \quad (10)$$

Siendo F la constante de Faraday, φ_M es el potencial en el electrodo y E es el potencial del electrodo. En la teoría Butler-Volmer, la diferencia de potencial electroquímico (Δ_0) contribuye a la disminución de la barrera de energía de activación de la reacción ($\text{Oxd}^Z + ne^- \leftrightarrow \text{Red}^{Z-n}$) por $\alpha\Delta_0$ a partir de ΔG_f cuando $E = 0$ y Δ_0 contribuye al incremento de la barrera de la reacción de oxidación con $(1-\alpha)\Delta_0$.

Si la interfase del electrodo está fuertemente electrificada, el potencial en el plano de reacción es insignificante y la tasa de reacción cambiará (véase Gráfico N° 42). Si ahora simplificamos la ecuación (10) al sustituir φ_2 por φ_S , con $\varphi_2 \neq \varphi_S$ en la teoría de Butler-Volmer, si tomamos en consideración la cinética de la tasa de reacción, tenemos:

$$\Delta = \Delta_0 = zF\varphi_S - nF\varphi_M - (z - n)F\varphi_S = -nF(\varphi_M - \varphi_S) = nF(E - \varphi_2)$$

$$\Delta = -nF(E - \varphi_2)$$

(11)

Consideraciones cinéticas:

Las barreras de energía de activación de las reacciones de reducción (desplazada hacia la derecha) (ΔG_d^{Red}) y las de oxidación (hacia la izquierda) (ΔG_i^{Oxd}), vienen dadas por:

$$\Delta G_d^{\text{Red}} = \Delta G_d - \alpha\Delta = \Delta G_d + nF\alpha(E - \varphi_2) \quad (12)$$

$$\Delta G_i^{\text{Oxd}} = \Delta G_i - \Delta G_d + \Delta + \Delta G_d^{\text{Red}} = \Delta G_i - nF(1 - \alpha)(E - \varphi_2)$$

$$\Delta G_i^{\text{Oxd}} = \Delta G_i - nF(1 - \alpha)(E - \varphi_2) \quad (13)$$

Donde ΔG_d y ΔG_i son las barreras de energía de activación para las reacciones de reducción y oxidación cuando $\Delta = 0$.

De modo que, la intensidad de corriente para la reacción que se desplaza a la derecha (reducción) (I_d) es:

$$I_d = -nFA(kT/h)\exp[-\Delta G_d^{\text{Red}}/RT][\text{Oxd}]Z_2 \quad (14)$$

Siendo A , el área del electrodo, k la constante de Boltzman, h la constante de Plank, R la constante de los gases, T es la temperatura y $[Oxd]_{z2}$, es la concentración de la especie oxidada en el plano de reacción $z = z_2$. En una condición de equilibrio, la concentración de la especie oxidada sería:

$$[Oxd]_{z2} = [Oxd]^0 \exp(-zF\phi_2/RT) \quad (15)$$

Donde, $[Oxd]^0$ es la concentración de la especie oxidada en la solución y la constante de Boltzman para la especie oxidada vendría dada por deducción de las ecuaciones anteriores por:

$$K_d^0 = (kt/h) \exp[-\Delta G_d/RT] \quad (16)$$

De igual forma se deduce para la concentración de la especie reducida, tenemos:

$$I_i = nFAk_i^0 \exp[(\alpha n - z)F\phi_2/RT] \exp[(1 - \alpha)nFE/RT] [Red]^0 \quad (17)$$

Donde, $k_i^0 \cong (kT/h) \exp[-\Delta G_i/RT]$ y $[Red]^0$ es la concentración de la especie reducida en la solución. Por consiguiente, I_i será igual a:

$$I_i = (1 - \alpha)nFE + (\alpha n - z)F\phi_2 \quad (18)$$

En condiciones de equilibrio, $I_d + I_i = 0$ y el potencial (E) es igual al potencial en el equilibrio, es decir: $E = E_{eq}$.

$$E_{eq} = E^0 + (RT/nF) \ln([Oxd]^0/[Red]^0) \quad (19)$$

Por ende, cualquier variación de la energía potencial causada por reacciones entre las especies oxidadas y reducidas, tendrá un efecto directo sobre la doble capa eléctrica y por consiguiente reflejará el cambio físico de estado de las partículas de arcilla, medido con los parámetros reológicos tales como: lecturas reológicas, viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

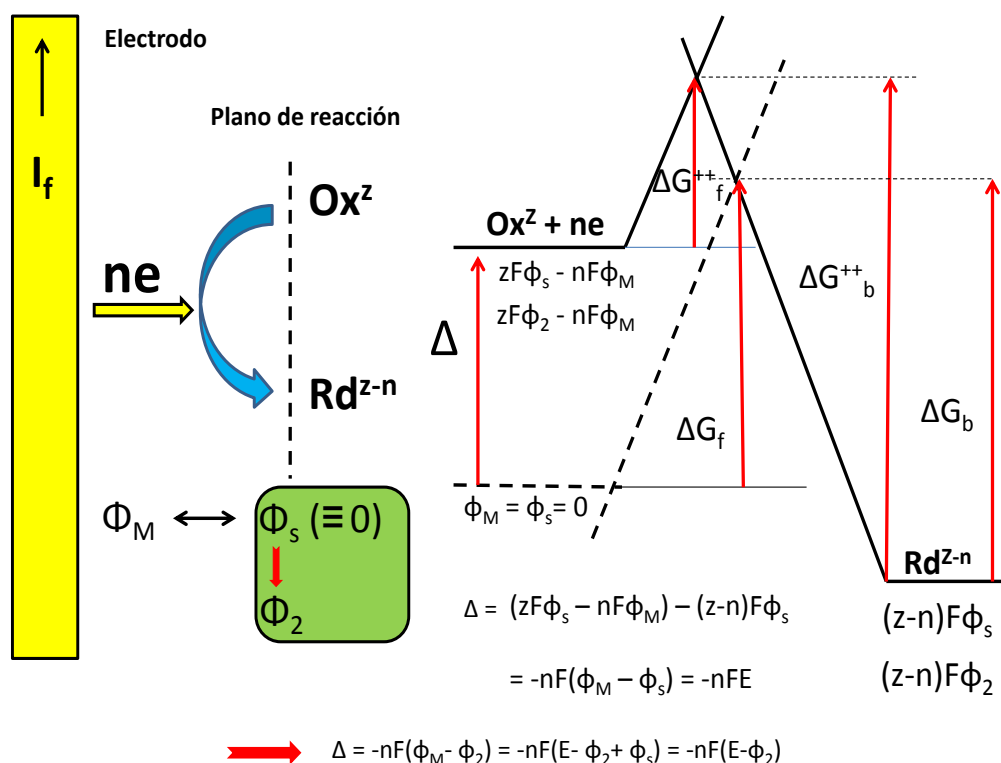


Gráfico N° 42. Diagrama de energía de las reacciones redox en el plano de reacción $z = z_2$. Fuente. Yamamoto (2008).

En la práctica, por cuestiones de diseño, todos los electrodos pH/*Eh* son calibrados para dar una señal a pH neutro ($\text{pH} = 7$), es decir, un valor *Eh* de 0 mV. Los valores de $\text{pH} < 7$ tendrán valores positivos de *Eh* y valores $\text{pH} > 7$ le corresponderán valores negativos de *Eh*. Los valores de *Eh* son independientes de la acidez o alcalinidad de la disolución y sólo son dependientes de los agentes oxidantes o reductores, por consiguiente se puede considerar que el *Eh* es una medida directa de los electrones en tránsito durante las reacciones redox, es decir el potencial *Eh* es una “fotografía instantánea” del estado redox de las parejas oxidantes y reductoras en ese instante de la medición. En condiciones oxidativas, el electrodo pH/*Eh* mide la pérdida de electrones desde el electrodo hacia la disolución, creando un potencial positivo; en cambio en un ambiente reductor, los electrones son donados desde la disolución hacia el electrodo generando un potencial negativo.

En esta investigación y tomando en consideración el efecto de las especies redox en el grosor de la doble capa eléctrica, se utilizará el potencial *Eh* como un indicador indirecto del estado de agregación de las partículas coloidales de arcilla en el seno del fluido de perforación, por medio de los cambios en los estados de oxidación-reducción que experimenta el fluido al reaccionar las partículas de arcilla con el contaminante y los taninos dividive y comercial respectivamente.

El seguimiento de los estados, floculado y defloculado del fluido de perforación se hará mediante la representación gráfica de los potenciales redox (Eh) de los fluidos, tanto contaminados con yeso como tratados con taninos dividive y comercial, en función de las concentraciones de los mismos.

Se trae a colación, el empleo de la medición del potencial Eh en la Enología, como una técnica para monitorear el envejecimiento de los vinos causada por las reacciones óxido-reducción que ocurren entre las sustancias tánicas y específicamente entre los taninos condensados e hidrosolubles. M. del Álamo *et al.* (2006), investigaron las variaciones del potencial Eh como indicativo de las reacciones de oxidación-reducción que ocurren durante el envejecimiento del vino. Consideran la medición del potencial Eh como una variable útil para diferenciar el grado de envejecimiento de los vinos.

Efectos del oxígeno disuelto (O_2) y los radicales libres en el seno de los fluidos de perforación base agua

Los fluidos de perforación con frecuencia tienen en su seno aire y con él se introduce el oxígeno y se solubiliza de acuerdo con las condiciones de temperatura y presión. El oxígeno disuelto (O_2) no favorece el mantenimiento de las propiedades reológicas de los fluidos de perforación, ni las infraestructuras metálicas por donde circula. La presencia de oxígeno y otros gases corrosivos (CO_2 y H_2S) son un serio problema en los fluidos, puede degradar por medio de reacciones redox a los aditivos poliméricos naturales y

corroer las superficies metálicas de la sarta de perforación, la carcasa y equipos asociados (Koch *et al.*, 2002, Samant, 2003, Shaw *et al.*, 2006).

El oxígeno disuelto también puede conducir a la formación de especies de oxígeno reactivas (ROS, por sus siglas en inglés) y propiciar la generación de radicales libres. Estas sustancias tienen altos potenciales de oxidación (Tabla 9).

Los radicales libres son entidades moleculares (orgánica o inorgánica), caracterizadas por poseer uno o más electrones desapareados. Se forman en el intermedio de las reacciones químicas a partir de la ruptura homolítica de una molécula (se produce cuando cada átomo que se separa retiene un electrón de los dos que constituyen el enlace), son extremadamente inestables, reactivos y con vida media muy corta (milisegundos) (Ecuación 20).



Conforme con la IUPAC, no debería utilizarse el término “libre” después de radical o al menos en el contexto de la fisicoquímica orgánica. La tendencia global es a utilizar el adjetivo “libre” por parte de los investigadores en este campo de la ciencia (McNaught, 1997). Entre las especies más estudiadas se encuentran: el anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), los radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$) y peroxilo ($ROO^{\bullet}$).

Tabla N° 09. Potencial redox de algunas especies oxidantes

ESPECIE QUÍMICA	E° (V, 25 °C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Nota: Potencial redox de algunas especies oxidantes. Fuente. Elaboración propia.

El efecto del oxígeno disuelto y sus especies reactivas en los fluidos de perforación base agua, pueden alterar el potencial redox y propiciar la formación de radicales libres, los cuales pueden realizar ataques a la estructura molecular de los polímeros y degradarlos. Por ende, el contenido de oxígeno disuelto en la solución acuosa polimérica y los equipos que operan tanto dentro del pozo petrolero como en la superficie, son de vital importancia para mantener en el tiempo la estabilidad de los polímeros (Audibert *et al.*, 1993). El oxígeno disuelto es contrarrestado por agentes secuestrantes que capturan el oxígeno en una reacción química específica, logrando que el

oxígeno no esté disponible para las reacciones de oxidación. Sin embargo, la eficiencia secuestrante de estos agentes reductores requiere de la ayuda de la desgasificación mecánica proporcionada por equipos y el uso de sustancias antiespumantes (Popoola, 2013).

Depolimerización reductiva-oxidativa de moléculas poliméricas

Las reacciones de depolimerización reductiva-oxidativa de moléculas poliméricas (ORD, por sus siglas en inglés) pueden ser inducidas por reacciones químicas, corte o cizallamiento mecánico y por irradiación (Rollis, 1985, Reddy *et al.*, 2004). Las reacciones directas de moléculas susceptibles al oxígeno son denominadas de auto-oxidación. Los biopolímeros y algunos polímeros sintéticos pueden experimentar una descomposición rápida en presencia de oxígeno (Ecuación 21).



P: molécula polimérica.

Una vez que la especie radical se haya formado, la reacción con el oxígeno disuelto es muy rápida, formándose el radical hidroperoxido (Ecuación 22). Propagándose por medio de reacciones en cadena (Ecuación 23). La propagación en este tipo de reacciones transcurre principalmente por transferencia de átomos de hidrógeno y por oxígeno, hasta que se consuma todo el oxígeno existente.



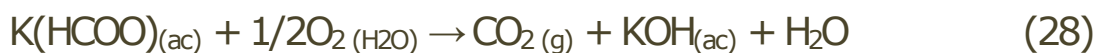
Otras reacciones de los radicales, es cuando forman productos estables de la reacción de oxidación (Ecuaciones 24, 25 y 26).



Los secuestrantes de oxígeno disuelto más utilizados en los fluidos de perforación base agua son, sulfito de sodio (Na_2SO_3), bisulfitos, formiato de potasio ($CHKO_2$) e hidracina (N_2H_4), estos caen dentro de la clasificación general de los antioxidantes como sustancias y sales orgánicas e inorgánicas. Se ilustra a continuación, la reacción del sulfito de sodio con el oxígeno disuelto.



La desventaja del uso de sulfito o bisulfito, es la formación de sólidos (sulfato de sodio o carbonatos) que luego se van depositando sobre las superficies de las tuberías (Al-Marhoun *et al.*, 1990). En el caso de la sal de formiato de potasio, la reacción con el oxígeno disuelto formaría como productos, dióxido de carbono (CO_2), hidróxido de potasio (KOH) y agua.



La reacción con el radical hidroxilo, pudiera formar el radical formiato y anión radical de dióxido de carbono ($\bullet\text{CO}_2^-$) muy inestable (Buxton *et al.*, 1988).



Las velocidades de reacción de estas sustancias en el sistema agua-fluido-formación son complejas y multifactorial, porque las reacciones son afectadas por el pH, la temperatura, la presencia de CO_2 (g), H_2S (g) y los iones de metales de transición (Snavelet *et al.*, 1969, Snaveley, 1971).

En la literatura hay una variedad de métodos para la determinación de la capacidad antioxidante de una sustancia y están basados en una cinética de competición (Sayed, *et al.*, 2018, Wright *et al.*, 2001). La escogencia de los mismos va a depender de: intervalo de análisis, sensibilidad, repetitividad, reproducibilidad y reconocimiento de las sustancias interferentes; además del tipo de mecanismos que posee la sustancia antioxidante para la desactivación de los radicales o el secuestro de oxígeno (Prior, *et al.*, 2005).

Mecanismos de reacción

Los antioxidantes tienen principalmente dos mecanismos para la desactivación de los radicales, transferencia de átomo de hidrógeno (HAT, por sus siglas en inglés) y transferencia de un solo electrón (SET, por sus siglas en inglés) (Gráfico N° 43). Estos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente en todas las muestras (Wright *et al.*, 2001; Prior *et al.*, 2005).

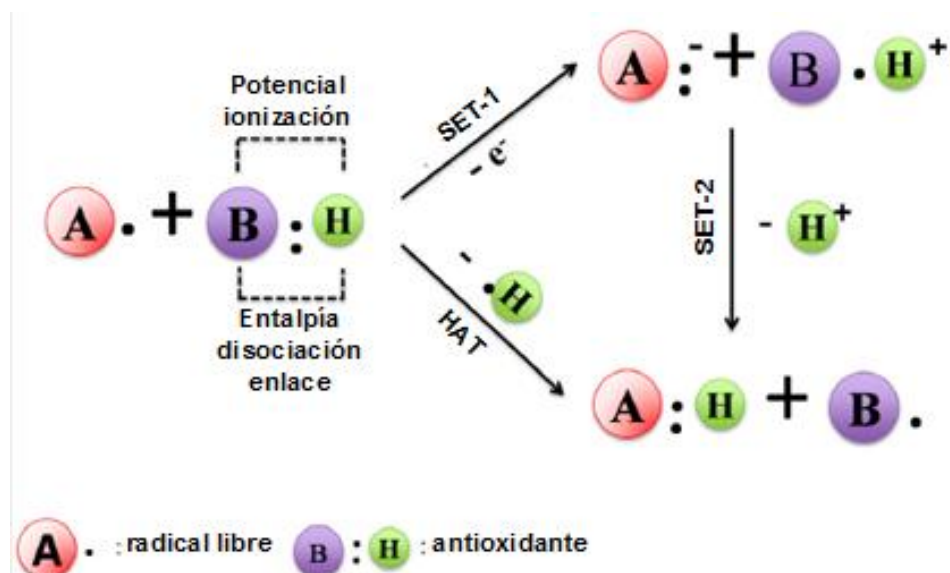


Gráfico N° 43. Diagrama de energía de las reacciones redox en el plano de reacción $z = z_2$. Fuente. Liang *et al.* (2014).

Los métodos basados en HAT miden la habilidad estándar de una sustancia antioxidante para desactivar radicales libres por medio de la donación de protones (H^+) (Ecuación 31). La reactividad relativa está determinada por la energía de disociación de enlaces (BDE, por sus siglas en inglés) y el potencial de ionización del grupo donante de protones.



AH: cualquier donador de protones (H^+).

Los ensayos HAT son independientes del solvente y el pH, son rápidos y se complementan en pocos segundos o minutos. No obstante, pueden conducir a resultados de reactividad aparente altos en presencia de agentes reductores, incluyendo a los metales (Prior *et al.*, 2005).

Los métodos SET permiten detectar la capacidad de un potencial antioxidante para la reducción de cualquier sustancia (metales, carbonilos y radicales) por medio de la transferencia de un electrón (Wright *et al.*, 2001) (Ecuaciones 32, 33, 34 y 35).



La reactividad relativa de los métodos SET, está basada en la deprotonación (cesión de un hidrógeno por parte de una molécula, formando la respectiva la base conjugada), el potencial de ionización del grupo funcional reactivo y el pH. Se caracterizan por contemplar reacciones que transcurren más lentas que las reacciones dadas por los HAT, los metales pueden presentar interferencias y arrojar resultados analíticamente poco confiables (Prior *et al.*, 2005).

Ensayos basados por SET:

- Ensayo de eliminación de radicales libres por DPPH.
- Ensayo de eliminación de radicales libres por el anión superóxido.
- Ensayo del poder antioxidante de reducción de los iones férricos (FRAP).
- Ensayo de la capacidad antioxidante por equivalencia Trolox, utilizando ABTS.
- Ensayo de la capacidad de reducción del ión cúprico (CUPRAC).
- Ensayo de fenoles totales por medio del reactivo Folin-Ciocalteu.
- Ensayo del poder reductor.
- Ensayo de la DMPD.
- Ensayo de la actividad de inhibición del radical óxido nítrico ($\bullet\text{NO}$).
- Ensayo de las sustancias reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARS).

Ensayos basados por HAT:

- Ensayo de la capacidad absorbativa de radical oxígeno (ORAC).
- Ensayo de secuestro de radical ABTS.
- Ensayo de blanqueo de Crosin (CBA).
- Ensayo de parámetro antioxidante de captura total de radicales (TRAP).
- Ensayo de secuestro de radical hidroxilo.
- Ensayo de capacidad de inhibición de radical hidroxilo (HORAC).
- Ensayo de capacidad de inhibición de LPO (LPIC).
- Ensayo de secuestro de radical peróxido.
- Ensayo de inhibición de consumo de oxígeno (IOC).
- Ensayo de fotoquimioluminiscencia (PCL).
- Ensayo de ácido linoleico/ β -caroteno.

Descripción de los ensayos más utilizados por tipo de mecanismo

Ensayo ORAC/HAT

La metodología fue desarrollada por Cao y sus colaboradores en el año 1993. Este ensayo fluorimétrico permite medir la capacidad absorbativa de los radicales oxígeno (ORAC, por sus siglas en inglés) de forma específica y general de las sustancias polifenólicas y no polifenólicas (antioxidantes). Básicamente, la prueba consiste en medir la atenuación de la radiación fluorescente por medio de la absorbancia cuando el radical libre peroxilo ($\text{ROO}^\bullet$ generado por el AAPH) reacciona con una sustancia fluorescente (Fluoresceína) para producir un producto no fluorescente. Es un ensayo hidrofílico-lipofílico útil y práctico (Ou *et al.* 2001) (Gráfico 44).

Ensayo DPPH/SET

Es una técnica espectrofotométrica que permite cuantificar la actividad antioxidante de una muestra al medir la disminución de los valores de la absorbancia a una longitud de onda de 515 -517 nm del radical libre de nitrógeno del DPPH• (1,1-difenil-2-picrilhidrazil) en medio orgánico (Blois, 1958; Brand-Williams *et al.*, 1995) (Gráfico 45).

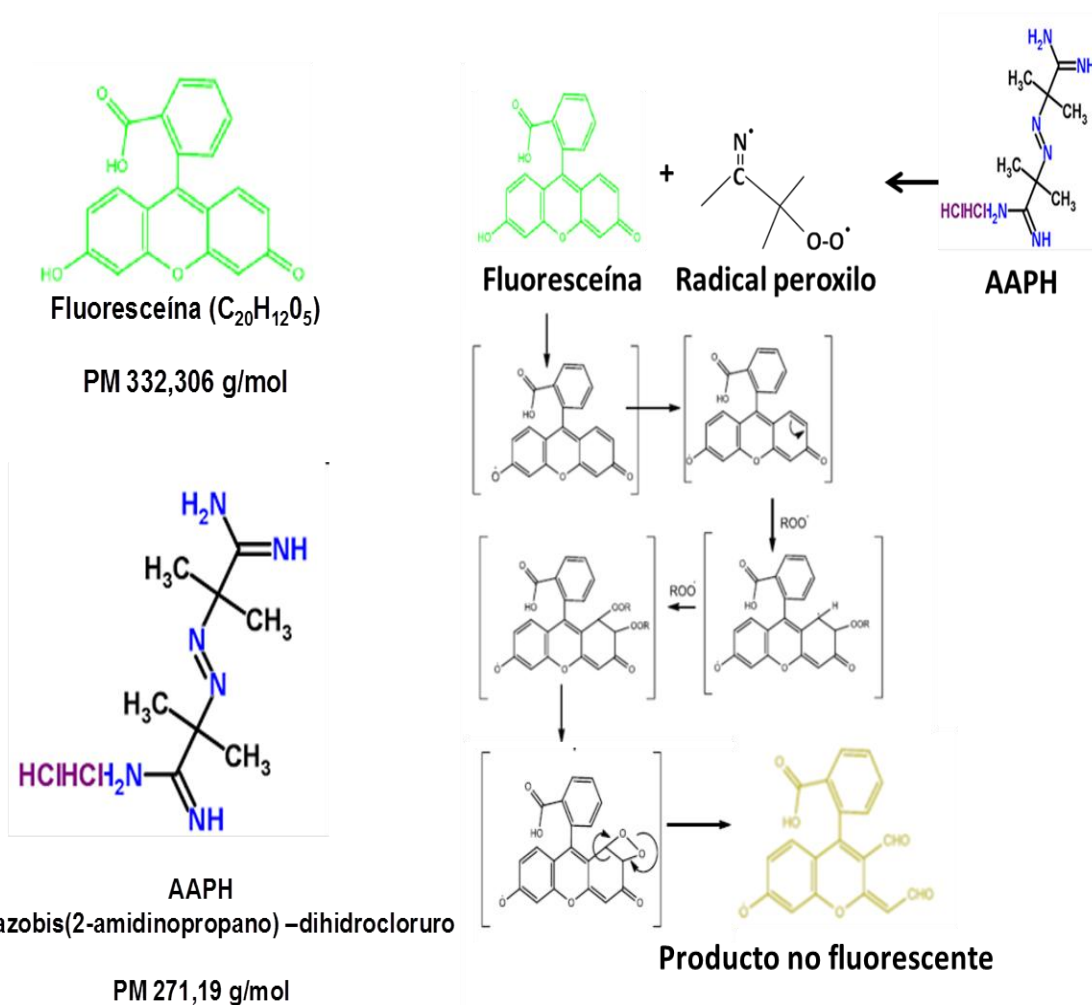


Gráfico N° 44. Mecanismo de atenuación de la fluoresceína por el antioxidante 2,2'-azobis (2-amidinopropano)-dihidrocloruro (AAPH, por sus siglas en inglés). Fuente. Ou *et al.* (2001).

El DPPH proporciona la estabilidad necesaria para realizar las mediciones analíticamente confiables (Huang y Ou., 2005, Teixeira y Gaspar, 2013). Este ensayo emplea el antioxidante estándar denominado Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) es una sustancia

similar a la vitamina E, pero soluble en agua. Los resultados de la capacidad antioxidante son expresados en términos de la equivalencia Trolox (TEAC, por sus siglas en inglés) (Pisoschi y Negulescu., 2011, Shimamura, 2014).

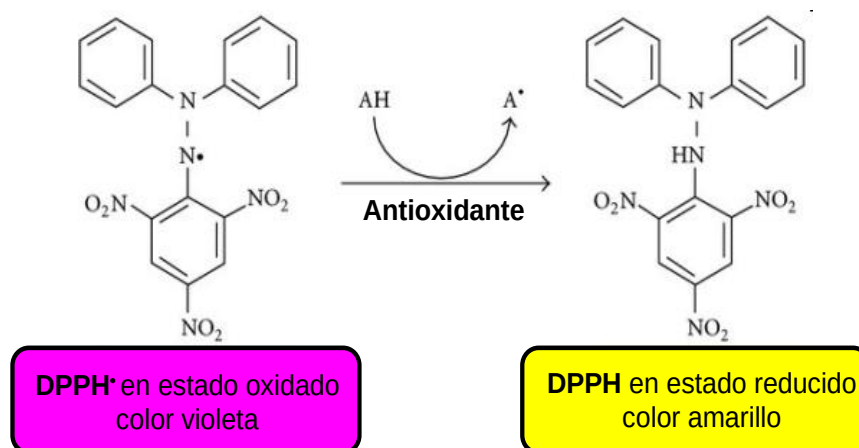


Gráfico N° 45. Principio del ensayo para medir la capacidad antioxidante por DPPH. Fuente. Teixeira *et al.* (2013).

Ecuaciones y gráficas utilizadas para la determinación de la capacidad antioxidante

Ensayo DPPH

La actividad secuestrante o de eliminación de los radicales DPPH es calculado como un porcentaje de atenuación o disminución de la coloración de la solución de DPPH, de esta manera el cálculo de la relación de inhibición o secuestro del radical DPPH por la muestra antioxidante, se expresa por medio de la ecuación 36.

$$\% \text{ Inhibición} = [(A_0 - A_m)/A_0] \times 100 \quad (36)$$

Donde:

% Inhibición: capacidad secuestrante del radical DPPH.

A_0 : Absorbancia de la solución sin antioxidante (blanco).

A_m : Absorbancia de la solución con antioxidante (estándar o muestra).

La representación gráfica de los porcentajes de inhibición en el eje de las ordenadas (y) *versus* la concentración del antioxidante en la solución en el eje de las abscisas (Gráfico 46). La selección del intervalo de concentración de antioxidante que abarca e incluye una relación de inhibición del 50 % (recuadro de color verde en el Gráfico N°47, concentraciones entre 10 a 100 ppm).

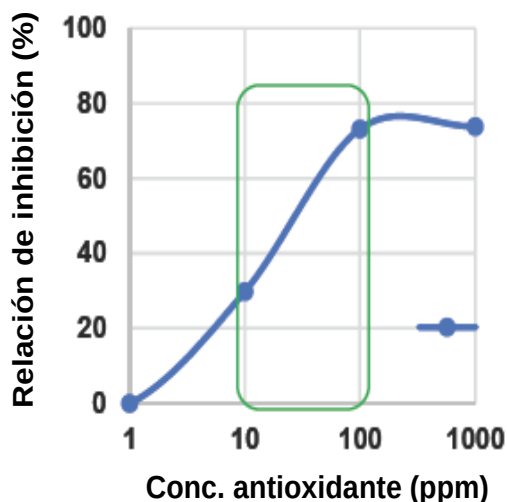


Gráfico N° 46. Relación de inhibición (%) vs concentración del antioxidante. Fuente. Shimamura *et al.* (2014).

En el Gráfico N° 45, se muestra la representación de la regresión lineal simple del porcentaje de inhibición vs el intervalo de concentración seleccionada, para la obtención de la concentración de antioxidante que causa la disminución de la absorbancia inicial de la muestra sin antioxidante del 50 %.

Ensayo ORAC

El radical peroxilo formado por descomposición térmica del AAPH, reacciona con el sustrato-marcador fluorescente oxidándolo, disminuyendo la intensidad de la fluorescencia del sustrato ($\lambda = 514 \text{ nm}$), que en presencia de compuestos antioxidantes, inhibirá la descomposición del sustrato fluorescente y por ende cesará la pérdida de la intensidad de la fluorescencia por reducción de la misma (Karadag *et al.*, 2009; MacDonald-Wicks *et al.*, 2006). Los resultados son obtenidos calculando las áreas netas debajo de las curvas de fluorescencia en un determinado tiempo y expresadas como equivalentes Trolox (Ecuación 36) (Saenz *et al.*, 2009; Litescu *et al.*, 2014) (Gráfico N° 48).

$$CA_{ORAC} = [(\text{Área}_{(muestra)} - \text{Área}_{(Blanco)}) / (\text{Área}_{(Trolox)} - \text{Área}_{(Blanco)})] \cdot C_{(Trolox)} \quad (37)$$

Donde:

$CA_{(ORAC)}$: capacidad antioxidante por ensayo ORAC.

$\text{Área}_{(muestra)}$: área neta debajo de la curva de la solución muestra radical libre fluoresceína.

Área_(Blanco): área neta debajo de la curva de la solución tampón (buffer)-radical libre-fluoresceína.

Área_(Trolox): área neta debajo de la curva de la solución Trolox-radical libre-fluoresceína.

C_(Trolox): concentración de la solución de Trolox.

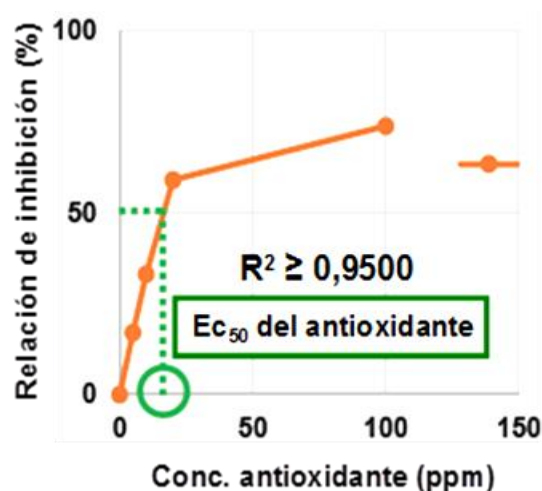


Gráfico N° 47. Regresión lineal de la relación de inhibición (%) vs concentración del antioxidante (ppm). Fuente. Shimamura *et al.* (2014).

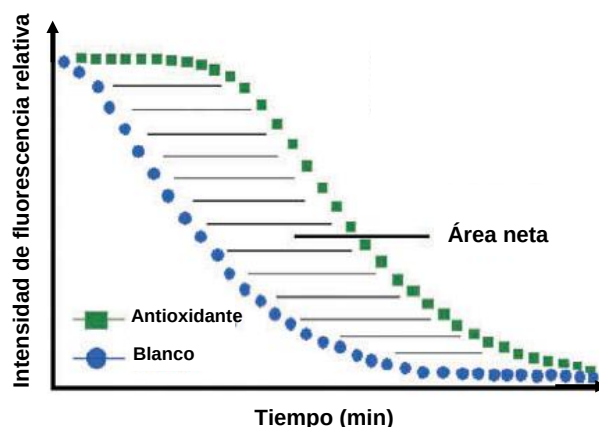


Gráfico N° 48. Actividad antioxidante ORAC expresada como el área neta debajo de la curva de un sustrato-marcador fluorescente.

Fuente. Lewoyehu *et al.* (2019).

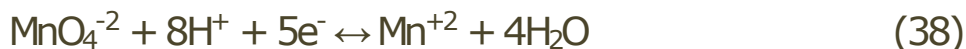
Método validado sobre la capacidad de secuestro de oxígeno y radicales usando el permanganato de potasio (KMnO_4)

Amponsah *et al.* (2016), desarrollaron y validaron un ensayo para medir la capacidad de secuestro de oxígeno y radicales utilizando como agente oxidante el KMnO_4 , como alternativa a los ensayos DPPH y ORAC. En el caso del ensayo DPPH, es uno de los métodos espectrofotométricos más utilizados por su rapidez y simplicidad. No obstante, es una sustancia química costosa y altamente nociva e irritante (OSHA 29 CFR 1910.1200). En cambio, el KMnO_4 es un compuesto químico más económico, comparativamente menos tóxico y su reacción redox es coloreada, de modo que puede seguirse y medirse espectrofotométricamente (Guideline, I. H. T., 2005, November).

El permanganato de potasio (KMnO_4) es una sal de cristales de color púrpura oscuro y da soluciones acuosas coloreadas de color púrpura. Es un poderoso agente oxidante muy utilizado en la oxidación de la materia orgánica en la obtención de agua destilada en los laboratorios. Fue utilizado y documentado en primer término por Margueritte (Margueritte, 1846) en la titulación del hierro ferroso (Fe^{+2}) y poco después paso a ser un reactivo común en los laboratorios químicos. Su potencial de oxidación en ácido sulfúrico de 1N, es del orden de 1,5V (Kolthoff *et al.*, 1972).

Las reacciones redox del KMnO_4 dependen del pH del medio donde ocurre las reacciones.

Medio ácido: la reducción del permanganato puede representarse por:



Medio neutro o alcalino: la reducción del permanganato pasa de Mn^{+7} a Mn^{+4} , precipitando el MnO_2 (dióxido de manganeso hidratado) de color marrón oscuro, muy denso (5,03 g/mL).



Las reacciones directas de KMnO_4 como agente reductor (ej. un antioxidante), muchas veces traen algo de dificultades, por la formación de compuestos intermedios de manganeso entre los estados divalentes (+2) y heptavalentes (+7), impartiendo un color marrón a la solución con formación de coloides.

Metodología (Validada por procedimientos analíticos: texto y metodología Q2 (R1))

Se prepara 500 mL de una solución de 1 M de KOH. Se pesa 8.700 mg KH_2PO_4 y se disuelve en 400 mL de agua destilada, ajustando el pH con KOH 1M, luego la solución se completa a 500 mL. Se pesa 0,0200 g de KMnO_4 y se prepara una solución 100 mL con solución tampón de fosfato de pH 9, para obtener una solución tamponada de KMnO_4 de 200 $\mu\text{g/mL}$. Se toma una alícuota de 20 mL de la solución madre de KMnO_4 en un balón aforado de 50 mL, luego se enrasa con solución tampón de pH 9, para lograr una solución

de 80 $\mu\text{g/mL}$ KMnO_4 . Se pesa 0,1000 g de ácido tánico, como solución estándar antioxidante de 1.000 $\mu\text{g/mL}$. Posteriormente, se preparan una serie de soluciones de ácido tánico en el intervalo de concentraciones de 6,25 $\mu\text{g/mL}$ a 200 $\mu\text{g/mL}$.

El efecto inhibitor del ácido tánico sobre el KMnO_4 se halla utilizando los mismos criterios dados para el método con DPPH, salvo ligeras modificaciones. Se coloca 1 mL de la solución estándar de ácido tánico de la concentración correspondiente (6,25 $\mu\text{g/mL}$ hasta 200 $\mu\text{g/mL}$) en un tubo de ensayo que contiene 3 mL de la solución control de 80,00 $\mu\text{g/mL}$ KMnO_4 tamponada a pH 9. Las soluciones resultantes se dejan en reposo por 30 minutos a 25 °C. Luego, se mide la absorbancia de cada muestra estándar a una longitud de onda (λ) de 525 nm en un espectrofotómetro UV-Visible.

El efecto de inhibición porcentual o secuestrante del antioxidante sobre el KMnO_4 , se calcula mediante la representación gráfica del % efecto inhibición vs el logaritmo natural de los valores de la concentración de antioxidante (Ecuación 40).

$$\% \text{ Efecto inhibición} = [(A_{\text{control}} - A_{\text{muestra}}) / A_{\text{muestra}}] \times 100 \quad (40)$$

Donde:

A_{blanco} : Absorbancia del control de la sustancia oxidante.

A_{muestra} : Absorbancia de la muestra o estándar antioxidante.

Para hallar la concentración de antioxidante que causa la disminución del 50% del valor de la absorbancia inicial de la solución oxidante de control, denominada índice EC_{50} o IC_{50} , se realiza con la interpolación del valor porcentual de la absorbancia remanente del 50%, interceptando por la

concentración del antioxidante (eje de las abscisas), graficando el porcentaje de absorbancia remanente vs la concentración del antioxidante o también, puede hallarse la concentración de antioxidante por medio de la diferencia porcentual de las absorbancias entre la muestra y el control (% Δ Abs) vs la concentración del antioxidante (Povocić *et al.*, 2012).

$$\%A_{rem} = (A_{muestra}/A_{control}) \times 100 \quad (41)$$

$$\%\Delta Abs = 100 - [(Abs_{muestra}/Abs_{control}) \times 100] \quad (42)$$

La capacidad antioxidante de las sustancias (Blois, 1958), es expresada como poder antiradical (ARP, por sus siglas en inglés) de la siguiente manera:

$$\%ARP = (1/EC_{50}) \times 100 \quad (43)$$

Ahora bien, si relacionamos el tiempo de reacción-estabilidad de la decoloración de la solución resultante entre el antioxidante y el oxidante hasta lograr la disminución del 50% del valor de la absorbancia inicial de la solución oxidante de control, se obtiene lo que denominan la eficiencia antiradical que depende del tiempo de reacción-estabilización con el oxidante (AE, por sus siglas en inglés) (Sánchez-Moreno *et al.*, 1998, Prior *et al.*, 2005, Chanda *et al.*, 2009).

$$AE = (1/EC_{50} \times T_{EC50}) \quad (44)$$

Para la aplicación de este método validado sobre la capacidad de secuestro de oxígeno y radicales usando $KMnO_4$ a través de medición de la absorbancia de las soluciones acuosas diluidas $KMnO_4$ y reaccionadas con el antioxidante, debemos asumir lo siguiente: el MnO_4^- y MnO_2 son las únicas

especies que absorben a la longitud de onda de 525 nm. La ley de Beer establece que en cualquier punto de la reacción se debe cumplir la ecuación (45) (Kolthoff *et al.*, 1972, Waldemar *et al.*, 2004).

$$\text{Abs}_{(525)} = [\text{MnO}_4^-] \cdot \epsilon_{(\text{MnO}_4^-, 525)} + [\text{MnO}_2] \cdot \epsilon_{(\text{MnO}_2, 525)} \quad (45)$$

$\epsilon_{(\text{MnO}_4^-, 525)}$ ^ $\epsilon_{(\text{MnO}_2, 525)}$: son las absorptividades molares respectivas a 525 nm.

La absorptividad del MnO_4^- puede determinarse sin dificultad experimental a partir de la pendiente de la curva lineal en las medidas de la absorbancia y la concentración del permanganato de potasio. En cambio, la determinación de la absorptividad del dióxido de manganeso (MnO_2), es un poco más difícil por la naturaleza coloidal y su precipitación.

En los espectros UV-Visible de algunas sustancias y de conformidad con la ley de Beer, existe un punto en el espectro donde no hay especies intermedias de vida larga formadas durante la reacción, por consiguiente no absorben radiación a la misma longitud de onda, ese punto es denominado isobéptico (punto de igual extinción o absorbancia) (véase Gráfico N° 49).

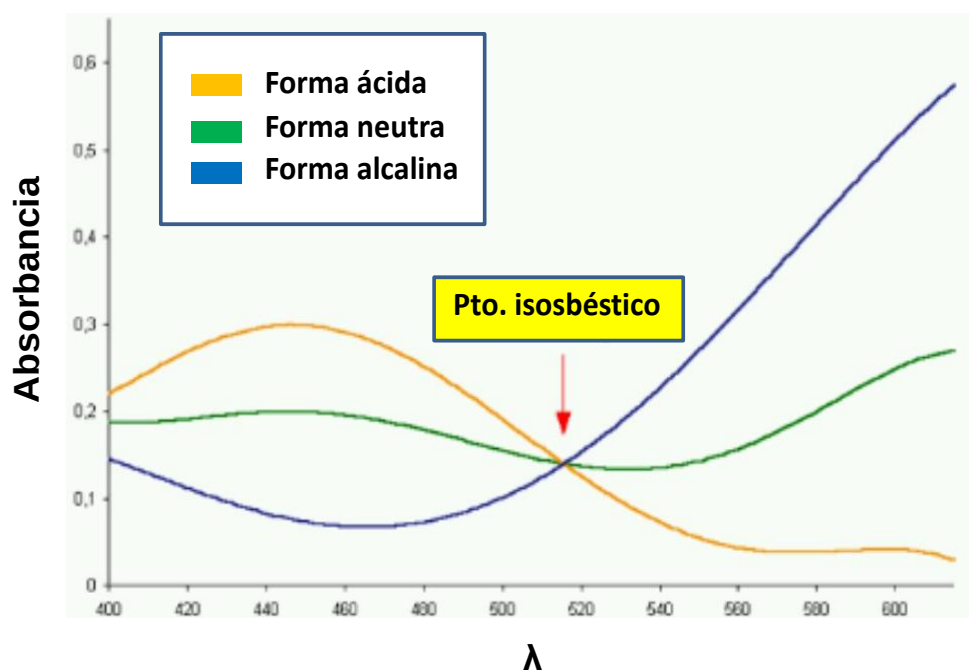


Gráfico N° 49. Esquema del punto isobéptico de una sustancia en distintos pH en el espectro Visible. Fuente. Punto isobéptico (s.f).

En consecuencia, las sumas de las concentraciones de las dos especies (MnO_4^- y MnO_2) pueden igualarse a la concentración inicial de permanganato de potasio (KMnO_4) (Ecuación v) (Kolthoff *et al.*, 1972, Waldemar *et al.*, 2004).

$$C_t = [\text{MnO}_4^-]_0 = [\text{MnO}_4^-] + [\text{MnO}_2] \quad (46)$$

Asumiendo una cinética de degradación de primer orden, la ecuación (46), puede reescribirse de la forma siguiente:

$$\text{Abs}_{(525)} = [C_t e^{-K_{\text{obs}} \cdot t}] \cdot \epsilon_{(\text{MnO}_4^-, 525)} + [C_t - C_t e^{-K_{\text{obs}} \cdot t}] \cdot \epsilon_{(\text{MnO}_2, 525)} \quad (47)$$

Donde:

K_{obs} : Constante de velocidad de pseudo primer orden.

Los valores de K_{Obs} y $\xi_{(MnO_2, 525)}$, pueden obtenerse de la gráfica de A_{525} vs tiempo de reacción. Con estos valores se determinan la constante de velocidad de 2do. Orden y el orden de la reacción con respecto al antioxidante (Lee *et al.*, 1985, Mata-Pérez *et al.*, 1985).

Aspectos y estrategias para minimizar el riesgo ambiental de los fluidos y ripsos de perforación

Cuando las actividades antropogénicas contaminan las aguas, los suelos y la atmósfera, ejercen en el ambiente desequilibrios que desembocan en terribles males a la salud de todo ser viviente en el planeta tierra, ocasionándole en las peores circunstancias la muerte. La contaminación puede ocurrir por descarga de petróleo, fluidos de perforación, sólidos de perforación, residuos tóxicos y peligrosos de manera accidental o por negligencia; un ejemplo fue la catástrofe ambiental por el derrame de petrolero del pozo Macondo en el Golfo de México, ocasionado por negligencia de la empresa (Ramnath *et al.*, 2001, Priatna *et al.*, 2000, Ramos, 2011). El Staff de Georgia Adopt-A-Stream (2004), define a la contaminación como la alteración ambiental causada por la energía o los materiales residuales descargados al ambiente donde pueden alterar la salud de los ecosistemas.

Desde principios de la década de los noventa, las regulaciones ambientales no autorizaban el cierre de las operaciones de perforación de un determinado lugar, sin antes realizar los tratamientos pertinentes

(evaporación, destilación, extracción con solventes, biorremediación, inyección de rípios, entre otros) a los derrames de hidrocarburos y residuos generados antes, durante y después de la perforación, lo cual elevaba los costos de operación. Desde entonces se han propuesto una gran cantidad de estudios bajo los preceptos de las regulaciones ambientales regionales e internacionales para disminuir la contaminación que ocasionan los fluidos de perforación base aceite (gas-oil) (Monaghan *et al.*, 1976, Getliff *et al.*, 2000, Pérez *et al.*, 2017).

Las empresas que prestan los servicios de fluidos de perforación desarrollaron nuevos fluidos a base de aceites sintéticos (otros cortes de la refinación del petróleo) y aceites naturales modificados, elaborados a partir de parafinas lineales, olefinas, poliolefinas y ésteres (Friedheim *et al.*, 1996, Larreal *et al.*, 1992). En el año 2000 se prohibió la descarga de fluidos de perforación base aceite (gas-oil) y sus rípios en el Mar del Norte (OSPAR, 2001). La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) restringió el uso de fluidos de perforación base agua en el Golfo de México, porque estos producen más residuos y por ende mayores descargas hacia el mar en comparación a los fluidos de perforación base aceite sintético (SOBM, por sus siglas en inglés). Por su parte, los fluidos de perforación base aceite sintético se hicieron de un nicho importante en las operaciones de perforación costa afuera. Estos poseían las propiedades reológicas y funcionales de sus similares fluidos de perforación base aceite (gas-oil), pero sin los inconvenientes de los hidrocarburos poliaromáticos, haciéndolos amigables al ambiente, menores impactos al lecho marino y además permiten avanzar más rápidamente en la perforación (Vei, 2002, Drilling Waste Management Information System website, 2004).

En las últimas décadas se avanzó en un enfoque holístico en la gestión de los residuos de los residuos de perforación (Getliff *et al.*, 2000, Paulsen *et al.*, 2001, Sheley *et al.*, 2004, Khodja *et al.*, 2010a). Se han introducido conceptos para integrar las consideraciones económicas y ambientales a las operaciones de perforación, como por ejemplo los indicadores de desempeño (EPT, por sus siglas en inglés) (Jones *et al.*, 1996) y la gestión total de los fluidos de perforación (TFM, por sus siglas en inglés) (Paulsen *et al.*, 2002). Esta nueva tendencia busca optimizar toda la operación de perforación, desde el diseño del pozo hasta la disposición final de los residuos de la perforación, aprovechando de mejor manera las facilidades de las instalaciones en la superficie (Prutt *et al.*, 1998, Hudson *et al.* Nicholson, 1999, Hudson, 1999, Khodja *et al.*, 2010).

Las empresas que suplen fluidos de perforación han desarrollado fluidos de alto desempeño que generan menor volumen de cortes y son biodegradables (Growcock y Curtis., 2002). Sin embargo, la filosofía detrás de estos desarrollos no es de sólo la de diseñar sistemas de fluidos de bajo impacto ambiental, más bien que tengan resultados económicamente beneficiosos. La meta se ha centrado en seleccionar o sustituir los aditivos que conforman las formulaciones de los fluidos de perforación, por productos que mantengan las propiedades requeridas para la perforación, pero que tengan baja toxicidad y puedan biodegradarse fácilmente (Getliff y Bradbury ., 2000, Khodja y Canselier, 2010a).

Es importante tener presente que los métodos de tratamiento y disposición de residuos de perforación están mayormente orientados a las características de la fase continua (componente en mayor proporción porcentual) del fluido de perforación. Esto significa, que si una o varias

sustancias contenidas en la fase continua no logra degradarse fácilmente, los gastos de la remediación final incrementarán los costos globales de la operación (Growcock *et al.*, 2002).

Una revisión de las prácticas de la gestión de los residuos de las operaciones de perforación en cinco regiones en el ámbito mundial (OGP, 2003), se exponen a continuación:

- Estados Unidos de Norteamérica (USA): los residuos de los fluidos de perforación son transportados por lo general a sitios de tratamiento comerciales. A futuro se visualiza mantener la misma práctica. El enfoque actual es minimizar los residuos por medio de buenas prácticas de perforación.
- Golfo de México: los residuos y los fluidos de perforación base aceite son transportados a tierra firme desde su origen en la plataforma costa afuera. Los ripios secos son re-inyectados en pozos profundos. Se ha incrementado el uso de fluidos de perforación de aceites sintéticos. Desean mejorar el secado de ripios y bajar los costos de recolección y transporte de residuos.
- Canadá (Costa este): secado de ripios y re-inyección. La tendencia futura es usarlos en otras operaciones. A modo de ejemplo en obras civiles, valorización energética, entre otras.
- Canadá (Costa oeste): utiliza el mezclado de suelos con los fluidos de perforación base agua desechados, es el método predominante. En cambio emplea la biorremediación para los fluidos base aceite. Actualmente, evalúan reemplazar el método de estabilización por el

método de biorremediación. Están enfocados a bajar los costos a través de la implementación planificada de la gestión integral de los residuos.

- Latinoamérica: emplea una combinación de métodos para la disposición de los recortes o ripios de perforación base agua y aceite; entre las cuales se pueden citar: estabilización, biorremediación y desorción térmica. En las operaciones costa afuera adoptan las normas US Gulf of México. Actualmente, evalúan la re-inyección de ripios y un incremento del uso de la desorción térmica y la biorremediación.

Como se mencionó anteriormente, existe en la literatura una enorme cantidad de tecnologías para el manejo de los residuos de perforación. Por ende, la escogencia de las tecnologías está sujeta a la composición de los fluidos de perforación, a las regulaciones ambientales regionales, nacionales e internacionales, a las características geográficas, hidrogeológicas y climáticas del sitio donde se va a realizar la perforación (Stilwell, 1991, Susich *et al.*, 2004, Sonatrach, 2007, Drilling Waste Management Information System website, 2004, Khodja *et al.*, 2010b). Por lo tanto, la composición de los fluidos desde el inicio deberían formularse con sustancias menos tóxicas y biodegradables, las tecnologías de tratamiento adecuadas y el cumplimiento fiel de las normativas ambientales (Amanullah, 2006 y Boetheling *et al.*, 2007).

En el contexto de la gestión del manejo de los residuos y fluidos de perforación, bajo el enfoque del aprovechamiento y conservación de los ambientes acuáticos (Courtemach *et al.*, 1989), el empleo de los bioindicadores y los parámetros físicos y químicos de la calidad del agua, juega un papel relevante en los estudios de evaluación de la calidad ambiental en las áreas aledañas a los campos petroleros y áreas de influencia a la zona de perforación.

Toxicidad de los aditivos o sustancias químicas de los fluidos en indicadores biológicos acuáticos

Los aditivos químicos y mineralógicos que se le agregan a los fluidos de perforación son considerados como una fuente potencial de polución a los ambientes acuáticos y terrestres (Falk *et al.*, 1973, Logan *et al.*, 1973, Daugherty, 1951, Anderson, 1953, Simpson *et al.*, 1994, Drilling Waste Management Information System website, 2004, UNEP/WCMS, 2014). Estos aditivos incrementan y suspenden los sólidos en los fluidos de perforación, como: las arcillas, sales no disueltas y fibras insolubles, entre otros; que pueden decantar en el fondo de los cuerpos de aguas y ocasionar la perturbación de los hábitats. Dos de las sales presentes en los fluidos son la barita conteniendo metales pesados como el mercurio, cadmio y plomo, y el yeso, siendo ambos parcialmente insolubles y sus solubilidades dependen de la salinidad, pH y temperatura del medio acuoso (McKee *et al.*, 1963). Las arcillas utilizadas para el desarrollo de geles y viscosidad en los fluidos es otra fuente de sólidos suspendidos y además impregnados de aditivos defloculantes o dispersantes (Anon, 1977, Getliff *et al.*, 2000, Pérez *et al.*, 2017). Otra fuente importante de sólidos suspendidos son las fibras, conchas, hojuelas, micas que se emplean como aditivos para controlar pérdidas de circulación hacia la formación geológica (Hetherington, 1963 y Anon, 1977).

En correspondencia con la Comisión Asesora Europea sobre pesca continental (EIFAC por sus siglas en inglés) la concentración de los sólidos suspendidos entre 80 – 100 ppm tienen efectos dañinos en algunas especies acuáticas. Las pruebas de laboratorio para un determinado tiempo de exposición ocasionaron la mortalidad de los peces, disminución del crecimiento, susceptibilidad a las enfermedades y otros efectos sub-letales. En este intervalo, los sólidos suspendidos son tóxicos a las daphnia y otros miembros del zooplancton. Reducen drásticamente la abundancia de la fauna invertebrada en los ríos y perturba el desove del salmón y la trucha (EIFAC, 1965).

No es suficiente que los aditivos como la bentonita, yeso e impurezas de la barita sean considerados como no tóxicos en los fluidos de perforación; más bien que su contribución a los sólidos suspendidos debe limitarse a un intervalo de concentración entre 80 a 100 ppm, para disminuir la toxicidad a largo plazo (toxicidad crónica).

Otro aditivo utilizado como defloculante no menos tóxico que los sólidos suspendidos, son los lignosulfonatos y los hay a base de sodio, calcio, hierro y cromo. Son utilizados como aditivos que alteran el estado de asociación de las partículas de arcillas en el seno de los fluidos (Collins, 1971). Los lignosulfonatos son reconocidos en el ámbito mundial como tóxicos y resistentes a la biodegradación (Logan, 1976). Entre los más tóxicos se encuentra los que contienen ferrocromo, con CL_{50} entre 1.000 – 1.530 ppm a 96 h, los de calcio con TLV de 2.800 a 5.890 ppm para peces y entre 3.600 – 11.890 ppm para la especie *Daphnia* (Logan *et al.*, 1973, van Horn, 1964).

Motivado a la importancia y uso extensivo de los aditivos defloculantes (lignosulfonatos, taninos y lignitos) en la industria de la perforación. Hollingsworth *et al.* (1975), estudiaron la toxicidad de estos aditivos en el indicador biológico *Mollienesia latipinna*. Los resultados mostraron que los taninos presentaron valores de toxicidad por debajo de la tolerancia media exhibida por lignitos y lignosulfonatos. El tipo de tanino más utilizado como aditivo defloculante, es el quebracho (*Schinopsis balansae* y *lorentzii*) modificado con sales de metales pesados. Los investigadores infieren que la causa de la toxicidad del tanino quebracho, proviene de la capacidad para secuestrar el oxígeno por el alto contenido de taninos condensados y por otro lado, al contenido de metales pesados (Daugherty, 1951, Logan *et al.*, 1973, Ferrante, 1981).

Indicadores biológicos de la calidad del agua

Concepto de indicador biológico

De modo general, todo organismo es un indicador biológico de las condiciones de su hábitat. No obstante, en términos estrictos, un bioindicador es aquel cuya sensibilidad a los factores externos señala el estado de su hábitat. Odum (1984), Rosemberg *et al.* (1993), definen a los organismos indicadores, como aquellas especies que demuestran su existencia en ciertas condiciones en su medio, mientras que su ausencia señala la alteración del medio. Pues, el uso de una especie como indicadora de la calidad del agua requiere del conocimiento de la composición poblacional, ciclo de vida,

estacionalidad, fácil manejo y las condiciones de su hábitat antes y después de la alteración (Salinas *et al.*, 2011). Los efectos de la contaminación en los ecosistemas terrestres y acuáticos pasan de respuestas individuales (bioquímicas y fisiológicas) a respuestas poblacionales, comunitarias y ecosistémicas. Por consiguiente, un bioindicador al lograr soportar los efectos adversos de un tóxico, muestra una respuesta compensatoria o tolerante a expensas de un extraordinario gasto metabólico (Washington, 1984, Arenas, 1993).

Un enfoque que evalúe tan solo los parámetros fisicoquímicos de las aguas y suelos (OD, pH, DQO, DBO, entre otros) no es suficiente, porque no toma en consideración los efectos aditivos, sinérgicos y antagónicos de las sustancias en el seno de los organismos vivos (Bartram *et al.*, 1996).

Importancia de los bioindicadores

En la actualidad el empleo de los bioindicadores como método de análisis ambiental en el ámbito mundial es cada vez más frecuente y obligatorio, sin el cual el estudio de los efectos contaminantes de cualquier sustancia en los ecosistemas estaría incompleto. Las ventajas de utilizar bioindicadores en las evaluaciones de impacto ambiental son:

- Las poblaciones de organismos acumulan información que sólo es detectada por métodos biológicos y no por métodos fisicoquímicos.
- Los organismos biológicos son más sensibles a los factores externos.
- La bioacumulación en los organismos puede reflejar el nivel y persistencia de la contaminación ambiental.

- Reducción de los costos de muestreos, análisis e interpretación de toda la biota.

Uso de los bioindicadores

Su uso está señalado en la detección de sustancias contaminantes como: metales pesados, materia orgánica, nutrientes, hidrocarburos, pesticidas, ácidos, bases y gases disueltos. Así como parámetros biológicos que requieren de la medición de variables fisicoquímicas, como por ejemplo la saturación de oxígeno, condiciones de pH y anoxia, estratificación térmica, turbiedad del agua, sólidos suspendidos, eutrofización natural, grado de mineralización del agua, presencia de elementos tales como: Silicio, hierro, calcio, sodio, etc., y fenómenos de sedimentación (Laws, 1981, Vásquez *et al.*, 2006). Así pues, un bioindicador es un organismo o conjunto de organismos que tienen la propiedad de responder a cambios de los factores abióticos y bióticos del ecosistema (sensibilidad o tolerancia), de tal manera que estos cambios indiquen a través de las mediciones o índices (biótico, secuencial de comparación, Hilsenhoff, entre otros) que las especies se encuentran en los límites de tolerancia inferior o superior dentro de su hábitat (Odum, 1972, Hellawell, 1986, Washington, 1984, Rosemberg *et al.*, 1993, Pinilla, 1998, Pulido *et al.*, 2005, Gamboa *et al.*, 2008, De Lanza *et al.*, 2000).

Selección de los bioindicadores

Para la selección de los bioindicadores (Hellawell, 1986), se deben seguir en lo posible los siguientes atributos:

- Fáciles de identificar taxonómicamente.
- Que no requieran de equipos costosos ni demasiados operarios para la toma de muestras.
- Distribuidos altamente en el hábitat.
- Muy bien adaptados.
- Económicamente importante y de interés intrínseco como recurso.
- Capacidad de tolerancia ante los contaminantes.
- Baja variabilidad genética y protagonismo en el nicho donde prospera.

Organismos bioindicadores

Los grupos de organismos más utilizados como indicadores biológicos de la contaminación son: bacterias, protozoos, fitoplancton, macrofitas, peces y macroinvertebrados.

Con respecto a los peces, estos son organismos que reflejan los efectos de la polución de manera directa e indirecta por ser un eslabón importante en la cadena alimenticia (Fore *et al.*, 1996) y por ende son considerados como buenos indicadores de la calidad de los cuerpos de aguas (Velásquez *et al.*, 2004).

El fitoplancton al igual que los peces, representa también a miembros importantes de la cadena alimenticia. Las algas y las microalgas como indicadores biológicos ayudan a detectar tempranamente la eutrofización de los cuerpos de aguas, pero por su alta tolerancia no son útiles en los casos de contaminación por biocidas y metales pesados (Luján de Frabricsius, 2000). Son excelentes bioindicadores por ser organismos cosmopolitas, su muestreo es rápido y sencillo, y de fácil cultivo (Di Toro *et al.*, 2007). Otra característica que favorece a las algas como indicadores es que contribuyen a la oxidación de la materia orgánica y al incremento de oxígeno disuelto en las aguas, mejorando las condiciones de las comunidades u organismos que comparten el mismo hábitat (Capó, 2002).

Pruebas de toxicidad

Las pruebas de toxicidad proporcionan información valiosa para una variedad de propósitos: a) condiciones ambientales adecuadas para sostener la vida; b) factores ambientales favorables y desfavorables; entre los cuales el oxígeno disuelto (OD), pH, temperatura, salinidad o turbiedad; c) efecto de los factores ambientales en la toxicidad residual; d) toxicidad de los residuos para una especie de prueba; e) sensibilidad relativa de los organismos acuáticos ante un tóxico; f) Tipo y cantidad de tratamiento para el seguimiento de la contaminación; g) eficiencia de los métodos de tratamiento; h) tasas de descarga para efluentes permisibles; i) Conformidad con los estándares de calidad de los cuerpos de aguas (US EPA Permit writer's guide, 1987, US EPA-505/2-90-001, 1991).

Los índices de toxicidad tienen como objetivo estimar la concentración a la cual no se observa el efecto adverso validado por los resultados estadísticos. Por lo tanto, se miden las siguientes parámetros: concentración más alta a la cual no se aprecia efecto (NOEC), concentración más baja a la que se observa efecto (LOEC), concentración efectiva correspondiente a una estimación de la concentración del tóxico que puede causar un efecto adverso observable, mediante una respuesta discreta en un porcentaje dado de organismos (CE), concentración letal, la cual corresponde a la concentración del tóxico que causa la muerte a un determinado porcentaje de la población expuesta (CL) y concentración inhibitoria, correspondiente a la concentración de tóxico que puede producir una disminución de una respuesta biológica en una población expuesta (CI) (Stephan, 1977, Metcalf *et al.*, 1995, OSHA, 2009) (Gráfico N° 50).

Métodos estadísticos aplicados a las pruebas toxicológicas

Al realizar pruebas toxicológicas, la base para la evaluación del peligro y el riesgo generado por las sustancias químicas en el ambiente, es la relación entre la concentración de la sustancia química a la cual se expone el organismo y el efecto nocivo que produce, conocida como la relación dosis-respuesta, por lo tanto, es necesario manejar la información generada por a través de la aplicación de métodos estadísticos.

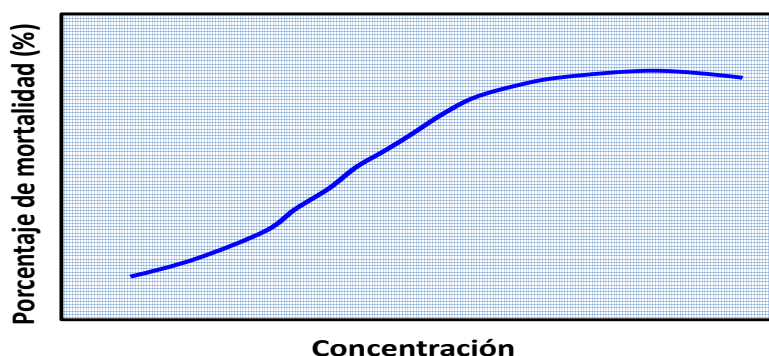


Gráfico N° 50. Relación dosis-respuesta con patrón de respuesta no rectilíneo. Fuente. Elaboración propia.

La mayoría de las pruebas de toxicidad suministran una estimación de la dosis que produce una respuesta tóxica del 50%. Por ejemplo, la concentración letal media es la concentración que mata al 50% de la población (CL_{50}). Otro indicador muy utilizado hoy en día es la concentración más alta a la cual no se observa ningún efecto (NOEC). Dado que las pruebas toxicológicas están basadas en estimaciones, los métodos estadísticos desempeñan un papel preponderante en los cálculos, la planificación, en la ejecución de las pruebas de toxicidad y en el análisis e interpretación de los resultados. Por ende, el diseño experimental, el muestreo, la modelación, la recolección de datos, las pruebas y los análisis deben soportarse estadísticamente. Una vez seleccionado el método estadístico y las variables a relacionar, ya sean estas cualitativas y cuantitativas, discretas o continuas se procederá a la evaluación. Las variables cuantitativas pueden ser analizadas en forma directa a través de análisis estadísticos de regresión, mientras que las cualitativas deben ser expresadas de forma cuantitativa antes de ser analizadas. Este último caso, es el que se verifica en los ensayos en los que la variable evaluada es la mortalidad, que es una variable cualitativa ya que solo

puede considerar los estados vivo o muerto y debe ser expresada como porcentaje de muertos antes de poder ser analizada por métodos de regresión o varianza (Castillo, 2004).

En el diseño experimental es necesario identificar las fuentes de variabilidad para poder seleccionar un método estadístico en particular y además tiene que ser sencillo, adaptable al diseño experimental y confiable. La variación dentro de los ensayos contribuye a la precisión de la estimación y puede ser causada por problemas como: errores en diluciones, imprecisiones en el pesado, errores al medir volúmenes, errores en el conteo, variación biológica (genética, fisiológica, etaria) entre otras.

En general y dependiendo del tipo de relación dosis-respuesta alcanzada se utilizará un método estadístico en particular. Si la relación es del tipo mortalidad, los valores de la variable concentración de tóxico que causan un grado de afectación en particular en los organismos expuestos condicionan el método estadístico a utilizar. Las variables más utilizadas son las que se conocen como las concentraciones letal, efectiva o inhibitoria 50, que son las concentraciones que producen la respuesta esperada en el 50% de los organismos expuestos. Para evaluar este tipo de relación se recomiendan cuatro (4) métodos: método Probit (paramétrico), método de Litchfield-Wilcoxon (gráfico), método de Sperman-Karber (no paramétrico) y el método gráfico.

En cambio para evaluar la diferencia entre organismos expuestos a distintas dosis contra un control negativo (dosis 0), como la concentración más alta a la que no se observa efecto (NOEC) o la concentración más baja a la que se observa efecto (LOEC), se utiliza el método clásico de análisis de

varianza (ANOVA), seguido por el ajuste a posteriori de Dunnet. El análisis de varianza aplicado a los estudios cruzados, es particularmente útil, ya que permite identificar las fuentes de variación y estimar la varianza de todos los datos sin atender a su causa. La prueba Dunnet (método de comparación múltiple) se emplea para comparar las medias de todos los tratamientos contra un control, el cual a su vez se considera como un tratamiento. La prueba requiere de una simple diferencia para juzgar la significancia de las observaciones y efectuar las comparaciones (véase ecuación 48). Esta prueba no permite establecer diferencias entre las medias de los otros tratamientos entre sí (Montgomery, 2003; Ramírez *et al.*, 2008).

$$d_a = t_a (2 S^2/n)^{1/2} \quad (48)$$

Donde:

d_a ; estadístico Dunnet.

S^2 : es la media de los cuadrados del error residual.

n : número de las observaciones en cada media de los tratamientos.

$(S^2/n)^{1/2}$: término del error típico de la media.

t_a ; estadístico "t" student. Indica la existencia de diferencia entre los lotes de individuos expuestos a la sustancia tóxica y las no expuestas. El intervalo de confianza al 95% se calcula con ayuda de este parámetro y la desviación estándar.

Organismos bioindicadores utilizados en esta investigación

En esta investigación fueron seleccionados dos bioindicadores de fácil muestreo y cultivo en el laboratorio, una microalga (*Scenedesmus dimorphus*) y un pez de agua dulce (*Poecilia reticulata*).

Microalga dulce-acuícola *Scenedesmus dimorphus* (Chlorophyceae)

La especie *Scenedesmus dimorphus* es una microalga colonial no móvil que consta desde 2 hasta 8 células alargadas, que a menudo forma largas espinas en las células terminales con un tamaño promedio de 40 μ (Gráfico N° 51). Este género perteneciente al grupo de las algas verdes está ampliamente distribuido en todo el mundo. Se encuentra fácilmente en cuerpos de agua como lagos y ríos. Las microalgas del grupo de las Chlorophyceae han sido ampliamente empleadas para ensayos de toxicidad, producción de biodiesel y en el tratamiento de aguas industriales y municipales.

Los bioensayos con microalgas del grupo de las clorofíceas son recomendados por diferentes organizaciones internacionales para estimar el efecto crónico y la concentración letal media (CE₅₀ y CL₅₀) de una solución de prueba, bajo condiciones controladas de laboratorio (OECD, 201, 1984, OECD, 2014, Adams *et al.*, 2000, US EPA-821-R-02-013 2002, ISO 8692 2004).

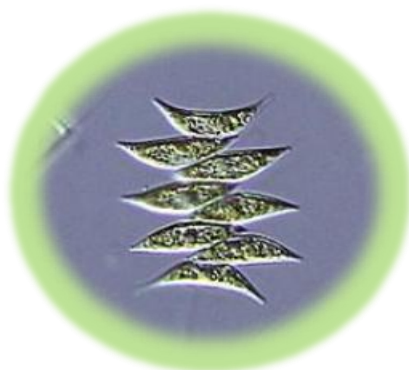


Gráfico N° 51. Microalga dulce-acuícola *Scenedesmus dimorphus*.

Fuente. *Scenedesmus dimorphus* (s.f).

Pez de agua dulce *Poecilia reticulata* (*Poeciliidae*)

Los bioensayos con peces son empleados en muchas partes del mundo, puesto que juegan un rol importante dentro de la cadena alimenticia (OECD 211, 1998, Iannacone *et al.*, 1998). Los peces consumen y controlan las poblaciones de insectos, microcrustáceos y algas, permitiendo la recirculación, remoción y resuspensión del material orgánico dentro de los ecosistemas. Por su gran importancia, numerosas especies de peces han sido propuestas como bioindicadores para evaluar la ecotoxicidad de las sustancias químicas. Para la evaluación del tanino dividive se seleccionó a la especie *Poecilia reticulata* originaria de Centroamérica, Venezuela, Guayana y Barbados, con amplia distribución en el neotrópico (Gráfico N° 52).



Gráfico N° 52. Peces adultos de la especie *Poecilia reticulata* (A) macho y (B) hembra. Fuente. Ramírez *et al.* (2008).

Esta especie perteneciente a la familia de los poecílidos, ha sido reportada como un grupo que permite realizar un buen modelo de predicción de toxicidad de sustancias químicas, productos o contaminantes en la fauna acuática de los ecosistemas continentales (Gallo *et al.*, 1995, y Polat *et al.*, 2002). El bioensayo de toxicidad aguda con el pez *Poecilia reticulata* permite evaluar el efecto de una sustancia química en alevines nacidos entre los 10 y 15 días a concentraciones seriadas de la solución prueba bajo condiciones controladas de laboratorio (Van Leeuwen *et al.*, 1985, y OECD, 2003).

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN FÍSICO-QUÍMICA, BROMATOLOGICA, DEFLOCULANTE, ANTIOXIDANTE Y ECOTOXICOLÓGICA DEL TANINO DIVIDIVE

Miguel Pérez

Las evaluaciones del PFNM tanino dividive como materia prima y como aditivo defloculante y antioxidante para fluidos de perforación petrolera base agua, se dan a conocer a continuación.

Evaluación física y química

Se implementó un procedimiento modificado para el tratamiento de las muestras de frutos de dividive (Anderson, 1987, ASTM D280-01, 2010, ASTM D6401-99, 2004). Se pesaron 3,0 kilogramos de frutos de dividive y se procedió a la limpieza con el retiro de la tierra adherida y telarañas. Posteriormente se procedió a su secado en estufa a 50 °C por 24 horas, para luego adimatarlos a temperatura ambiente. Se molieron 3,0 kilogramos de frutos en porciones de 250,0 g en un triturador de dos velocidades, con tiempos de molienda promedios entre 10 – 15 s, utilizando la primera velocidad para evitar daño a las semillas y la incorporación de polisacáridos (gomas naturales) de la semilla. Posteriormente, se colocan porciones de 250,0 g de los frutos molidos en la tamizadora con mallas desde 325 hasta 200 mesh correspondientes a la granulometría de 45µm hasta 75µm. El polvo obtenido es el tanino de dividive, luego es secado en estufa a 50 °C $\pm$ 0,1 °C por 24 horas y colocado en una capsula de porcelana en el desecador bajo condiciones de temperatura y humedad relativa controlada (véase Gráfico N° 53).



Gráfico N° 53. Polvo tánico separado del fruto de divide.
Fuente. Elaboración propia.

Propiedades organolépticas

Con la finalidad de percibir por medio de los sentidos las características del fruto y polvo de tanino, se procedió a evaluar el color, olor, sabor, la apariencia y la textura.

Propiedades físicas y químicas

En la caracterización del extracto sólido de tanino fueron determinadas las propiedades fisicoquímicas básicas, como la humedad, pH, % de sólidos solubles, densidad, granulometría, higroscopicidad. La determinación del porcentaje de humedad se llevó a cabo por medio del método Karl Fisher, utilizando un titulador automático Metrohn modelo E545 con bomba dosificadora Multi Dosimat E415.

El porcentaje de sólidos solubles se determinó pesando una muestra de tanino en polvo separado del fruto y tamizado a 100 mesh (150 μm). Luego, se prepara una disolución de esta muestra de tanino en 100 ml agua destilada a temperatura ambiente (ISO 3310-11982, ASTM D6402-94 1999).

La medición del pH se realizó a una solución del 2% de extracto sólido de tanino. La densidad se halló por diferencia de pesos de volúmenes conocidos a temperatura ambiente.

La determinación de la higroscopicidad se hizo midiendo el porcentaje de humedad de muestras expuestas por 6, 16 y 22 horas a temperatura ambiente y humedad relativa de 78,0 %.

La granulometría del extracto sólido de tanino se determinó utilizando un juego de tamices de 100, 200 y 325 mesh (ISO 9648, 1988, AOAC 2005, ASTM C136-06, 2010).

Determinación del porcentaje de taninos

La determinación de los taninos totales, se realizó por el método de extracción soxhlet con una solución etanol: agua (20:80) en los frutos enteros con 6,0 % $\pm$ 0,1% de humedad. Las pruebas de extracción húmeda se realizaron por triplicado con pesos de muestras entre 8,5000 g a 10,0000 g, pesados en balanza analítica con sensibilidad al 0,1 mg. Se modificó el procedimiento experimental para la determinación del contenido de taninos hidrosolubles en el sorgo (ISO 9648, 1988, Castro *et al.*, 2013), utilizando los siguientes reactivos: dimetilformamida, citrato férrico de amonio e

hidróxido de amonio y la determinación se realiza por espectrofotometría visible a una longitud de onda de 525 nm empleando ácido tánico como patrón.

Esta sustitución fue posible gracias a la forma de separar el tanino del fruto de dividive, el cual no requiere de solventes.

- Preparación de las soluciones: solución patrón de ácido tánico: Se pesó 1,0000 g de ácido tánico, 1,8 g de FeCl_3 y 4,1 g de NaOH con una apreciación $\pm 0,0001$ g y se disolvieron en agua destilada llevándolo a 500 mL de solución en balón aforado (Usar el mismo día del análisis).
- Juego de soluciones patrones del ácido tánico: se agrega a cada balón aforado de 20 mL, por separado 1,0 mL, 2,0 mL 3,0 mL 4,0 mL y 5,0 mL de la solución patrón de ácido tánico (Debe usarse el mismo día del análisis). Estos patrones tendrán entonces 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 mg de ácido tánico/mL.
- Solución de muestra de tanino: se pesó 1,0000 g de tanino dividive en polvo y se disolvió en agua destilada llevándolo a 500 mL de solución en balón aforado. Se filtró con papel Whatman Nº 44. Se toma una alícuota de 5,0 mL del filtrado con una pipeta volumétrica y se diluye con agua destilada en balón aforado de 20 mL.

Identificación de los grupos funcionales del tanino dividive

Se realizó a cada una de las muestras (tanino de referencia, tanino dividive y ácido tánico) un análisis por espectrometría de infrarrojo con integrada de Fourier para obtener los espectros FTIR y observar las distintas

bandas de absorción de los grupos funcionales. Luego, se analiza y se comparan de forma cualitativa los espectros para hallar semejanzas y diferencias entre las bandas de absorción y los espectros. La comparación se realiza por superposición de los espectros FTIR del ácido tánico, de la referencia y de la muestra de dividive, luego se comparan los espectros FTIR de la referencia versus la muestra de tanino dividive (Giurginca *et al.*, 2007, Falcão *et al.*, 2013).

Resultados de la evaluación física y química

Propiedades organolépticas y sensoriales

Las propiedades organolépticas y sensoriales determinadas al extracto seco de tanino dividive, se aprecian en la Tabla N° 10.

Tabla N° 10. Propiedades organolépticas

Propiedades	Percepción
Color	Amarillo ocre
Olor	Característico
Sabor	Astringente
Apariencia	Polvo fino

Nota: Propiedades organolépticas. Fuente. Elaboración propia.

Las características organolépticas del tanino dividive son similares al ácido tánico patrón utilizado y coincidiendo adicionalmente con la información referenciada en la literatura especializada. Mientras que, el color, sabor y el olor, son características particulares que dependen de cada especie vegetal. El polvo tánico de dividive separado presenta un color amarillo ocre, el cual es más claro cuando se compara con dos de los extractos tánicos comerciales más conocidos la mimosa (*Acacia meamsii* y *dealbata*) y el quebracho (*Scinopsis balansae*) (Gráfico N° 54). El tanino dividive tiene un sabor amargo y altamente astringente, típico de las sustancias tánicas que ocasionan astringencia de la encía cuando se muerde o se saborea.



Tanino dividive
(*Caesalpinia coriaria*)



Tanino quebracho
(*Scinopsis balansae*)



Tanino mimosa
(*Acacia meamsii*)

Gráfico N° 54. Colores relativos de los taninos de las especies vegetales dividive, quebracho y mimosa. Fuente. Elaboración propia.

Propiedades físicas y químicas

Al extracto seco obtenido a partir de la molienda de la corteza del fruto de dividive, se le determinó el pH, la densidad, la humedad, la higroscopicidad, el % sólidos solubles y la granulometría. Los resultados experimentales promedio de las propiedades físicas y químicas del polvo de tanino de dividive, se exponen en la Tabla N° 11. Las determinaciones se hicieron por triplicado.

Se encontró que el pH de una solución al 2% de tanino dividive es ácido (pH 4,4). Lo cual es consistente con lo reportado por la literatura para los tánicos de la mimosa (pH 4,0 – 4,5) y quebracho (pH 4,3 – 4,5) (Álvarez, 1992, Giurginca *et al.*, 2007, Peña, 2007, Haroun *et al.*, 2013).

El tanino dividive o polvo tánico de dividive, tiene una densidad de $0,650 \pm 0,001$ g/mL determinada por picnometría. Este valor de densidad para el polvo tánico de dividive se encuentra dentro del mismo orden de magnitud de densidades de los tánicos reportados para la mimosa ($\rho = 0,501$ g/mL) y el quebracho ($\rho = 0,514$ g/mL) (Peña, 2007). El porcentaje de humedad del tanino dividive determinado por el método de Karl Fisher fue de $7,69 \% \pm 0,01\%$. La humedad del tanino dividive es similar a la humedad del tanino de quebracho de 8,0% e inferior a la del tanino de mimosa de 6,2%. El porcentaje de sólidos solubles del tanino dividive determinado gravimétricamente por el método ASTM D 6402-94, fue de $65,0 \% \pm 0,5 \%$.

Tabla N° 11. Propiedades organolépticas.

Propiedades	Resultados	Desviación estándar (δ)
Humedad (%)	7,69 $\pm$ 0,01	0,01
Higroscopicidad	No higroscópico	-
pH (Sol. al 2%)	4,4 $\pm$ 0,1	0,05
% Sólidos solubles	65,0	0,5
Densidad (g/ml)	0,650 $\pm$ 0,001	0,002
Granulometría	45 μ M a 75 μ M	-

Nota: Propiedades organolépticas. Fuente. Elaboración propia.

Determinación del contenido de taninos en los frutos de dividive

El contenido total de taninos (hidrolizables y condensados) obtenidos por triplicado usando el método de extracción soxhlet a muestras de fruto dividive con etanol p.a, se muestra en la Tabla (12). Los taninos hidrolizables en el polvo de tanino dividive, se midió como ácido tánico, utilizando un método espectrofotométrico ($\lambda = 545$ nm). El resultado promedio obtenido fue de 47% $\pm$ 4% de taninos totales y coincide con lo reportado en la literatura donde se menciona que el dividive es uno de los árboles con mayor porcentaje de taninos en el fruto, alcanzando entre 45% y 50%, tanto en frutos como en la madera.

En conclusión, el contenido de taninos hidrolizables fue de 64,4% en el polvo tánico de dividive. De manera que, del 47,0% de taninos totales determinados en el fruto, el 30,3% corresponde a taninos hidrolizables y por diferencia porcentual, el 14,7% constituyen taninos condensados o complejos.

Identificación de los grupos funcionales del tanino dividive

Al extracto tánico en polvo de taninos del dividive se le realizó un barrido espectral por FTIR y se comparó con los espectros FTIR del ácido tánico estándar y tanino comercial, tomado como referencia.

Tabla N° 12. Porcentaje de taninos totales en los frutos de dividive

Muestra fruto dividive	Peso fruto seco (g) $\pm 0,0001$	Peso fruto seco (Después de la extracción) (g) $\pm 0,0001$	Taninos totales (%) $\pm 0,01$
1	8,5726	4,2762	49,89
2	8,9997	3,8082	42,32
3	9,9868	4,7999	48,06
			Promedio (%) = $46,76 \pm 0,01$
			Desviación Estándar (%) = 3,22

Nota: Porcentaje de taninos totales en los frutos de dividive. Fuente Elaboración propia.

El análisis del espectro del ácido tánico en polvo de dividive muestra una banda de absorción a 3.409 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión de grupos O-H aromáticos y no aromáticos; bandas de absorción a 1.715 cm^{-1} , 1.620 cm^{-1} y 1.518 cm^{-1} asignadas a enlaces C=C de los anillos aromáticos; bandas de absorción a 1.449 cm^{-1} atribuibles a la vibración de tensión del enlace C-H de metilos ($-\text{CH}_2$); bandas de absorción a 1.349 cm^{-1} inducida por la vibración de tensión de grupos C-O-H de alcoholes primarios; banda de absorción a 1.215 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión del enlace C-O de aromáticos; banda de absorción a 1.043 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión C-O de grupos alifáticos y bandas de absorción a 764 cm^{-1} y 554 cm^{-1} atribuibles a vibraciones fuera del plano molecular de enlaces C-H (Khanbabaee *et al.*, 2001, Giurginca *et al.*, 2007).

Los taninos naturales con alto porcentaje de taninos hidrolizables tienen bandas de absorción de diferentes intensidades y desplazamientos dependiendo de si estos taninos son elagitaninos o galotaninos, así como bandas de absorción atribuibles a taninos condensados (Nakagawa *et al.*, 1999, Edelman *et al.*, 2002). El tanino dividive presenta bandas de absorción a 3.309 cm^{-1} correspondientes a los taninos condensados; las bandas de absorción a 1.620 cm^{-1} , 1.518 cm^{-1} , 1.449 cm^{-1} , 1.215 cm^{-1} , 1.043 cm^{-1} son bandas características de los elagitaninos; las bandas de absorción a 764 cm^{-1} y 554 cm^{-1} son atribuibles a los galotaninos y la banda de absorción a 1.349 cm^{-1} es característica de los taninos condensados (Edelman *et al.*, 2002, Fernández *et al.*, 2007). Esta variedad de grupos funcionales presentes en el tanino de dividive se puede observar en el espectro FTIR (Gráfico N° 55).

Al estudiar el espectro del patrón de ácido tánico, el cual simboliza estructuralmente a los taninos hidrolizables, este presenta bandas de absorción muy similares a las bandas de absorción del tanino dividive, encontrándose una coincidencia espectral entre las bandas de absorción de 82% (véase Gráfico N° 56). Esta alta coincidencia entre las bandas espectrales FTIR de las muestras de dividive y ácido tánico, es consistente con el alto contenido de taninos hidrolizables (30,3%) encontrado en el tanino dividive. Demostrando la presencia de grupos funcionales similares en las dos sustancias tánicas. En cambio, cuando se hace coincidir el espectro FTIR del tanino comercial (mezcla de taninos de quebracho y mimosa, modificados con sales férricas) con el espectro del ácido tánico, sólo se alcanza una superposición del 32% (Gráfico N° 57).

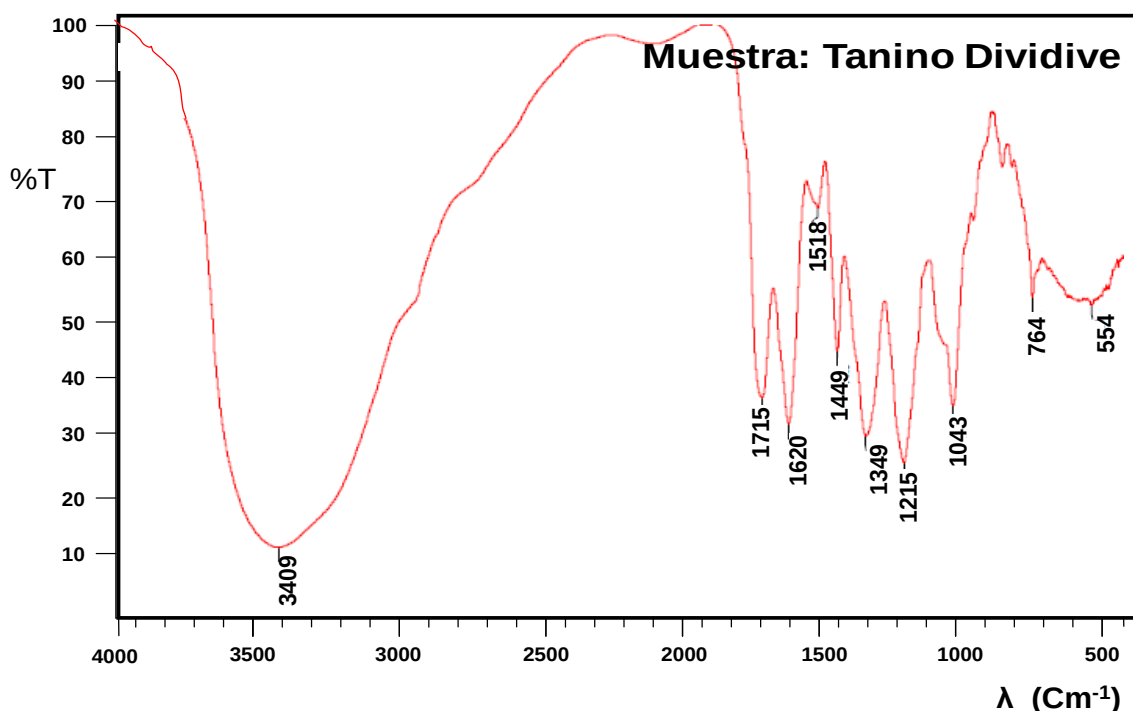


Gráfico N° 55. Espectro de absorción FTIR del tanino dividive o polvo tánico de dividive. Fuente. Elaboración propia.

Lo anterior indica que cualitativamente el tanino comercial contiene una menor cantidad de grupos funcionales atribuibles a taninos hidrolizables, por ende, el tánico comercial presenta más bandas de absorción asignables a taninos condensados, lo cual es consistente con la composición del tanino comercial de quebracho y mimosa (Tabla N° 13).

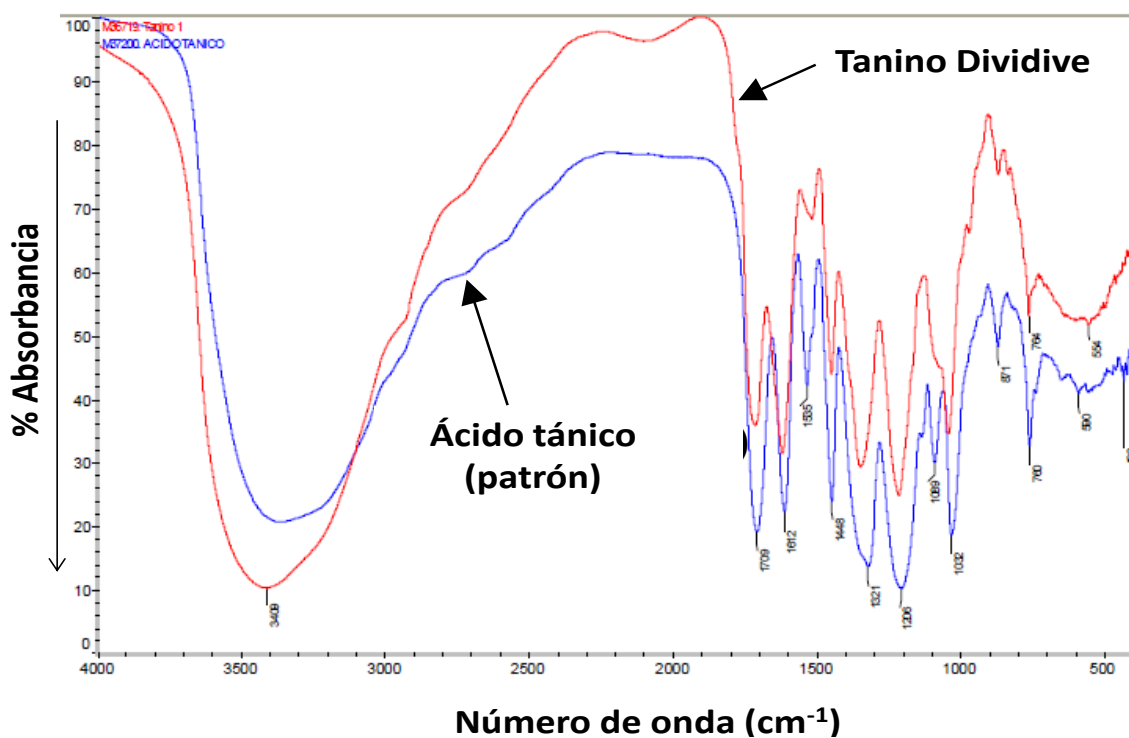


Gráfico N° 56. Espectros FTIR superpuestos del patrón de ácido tánico y tanino dividive o polvo tánico de dividive. Fuente. Elaboración propia.

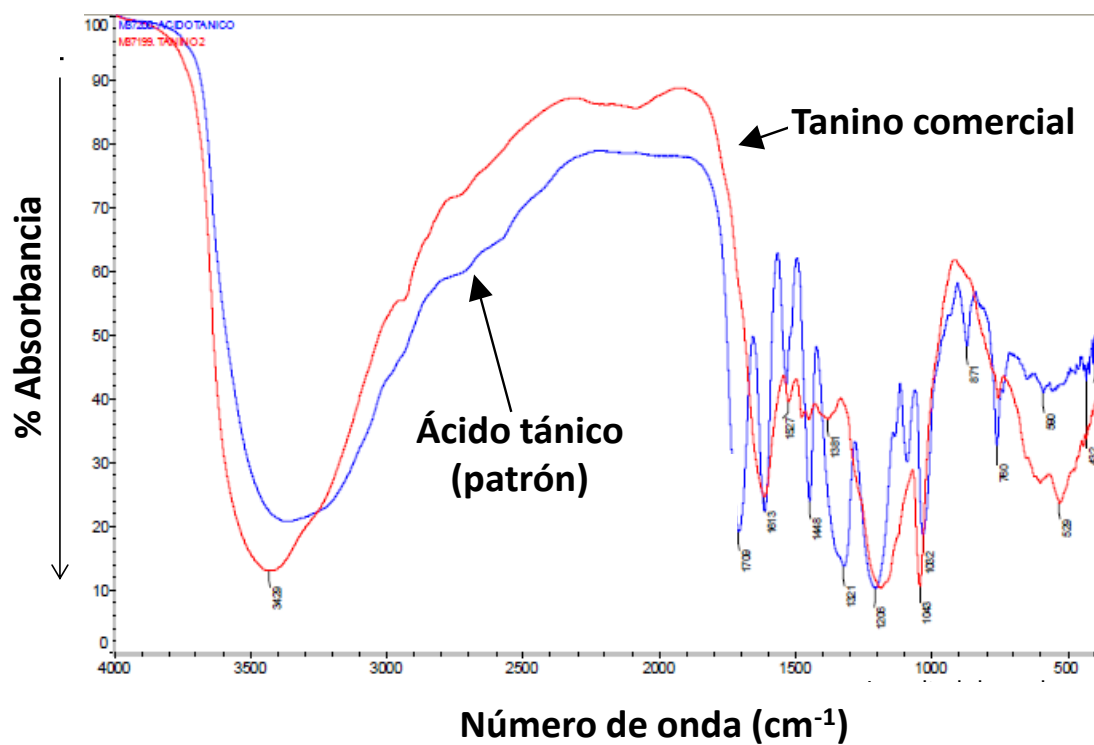


Gráfico N° 57. Espectros FTIR superpuestos del patrón de ácido tánico y tanino comercial. Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 13. Bandas de absorción FTIR dominantes de las muestras analizadas de ácido tánico, taninos comercial y dividive

Especie vegetal tánica	Región del espectro de infrarrojo		
	Banda Característica (cm ⁻¹)	Bandas Características (cm ⁻¹)	Bandas Características (cm ⁻¹)
Ácido tánico	3.369	1.709, 1.612, 1.536, 1.448, 1.381 y 1.206	1.089, 1.032, 871, 780, 500 y 432
Tanino comercial	3.389	1.613, 1.527, 1.361 y 1.188	1.188, 1.043, 756 y 529
Tanino dividive	3.409	1.715, 1.620, 1.518, 1.449, 1.349 y 1.215	1.043, 764, 554

Nota: Bandas de absorción FTIR dominantes de las muestras analizadas de ácido tánico, taninos comercial y dividive. Fuente. Elaboración propia.

Evaluación bromatológica y estructural

Metodología para la evaluación bromatológica y estructural

Análisis bromatológicos (base húmeda) de acuerdo con el método Weende

Este sistema de análisis proximal (AOAC, 1980, AOAC, 2005), es un conjunto de determinaciones de laboratorio que pretende evaluar de forma global cada grupo de los nutrientes que contiene un alimento. Consta de las

siguientes determinaciones: materia seca a 105 °C, humedad, grasa cruda (extracto etéreo), fibra cruda, extracto libre de nitrógeno (ELN), proteína cruda, nitrógeno y cenizas (Gráfico N° 58).

Análisis estructural (base húmeda) de acuerdo con el método Van Soest

El método está basado en el fraccionamiento de la proteína cruda con ayuda de un surfactante en medio neutro y ácido. Este método de análisis proximal (Soest *et al.*, 1967, Feldsine *et al.*, 2002) permite determinar los componentes de la pared celular del alimento, tales como: fibra en detergente neutro (%FDN), fibra en detergente ácido (%FDA), lignina, celulosa, hemicelulosa y cenizas (Gráfico N° 59).



$$\text{ELN (\%)} = 100 \% - (\text{humedad \%} + \text{ceniza \%} + \text{proteína \%} + \text{N\%} + \text{fibra cruda \%} + \text{grasa cruda \%})$$

Gráfico N° 58. Análisis bromatológico, método Weende (AOAC, 1980). Fuente. Elaboración propia.

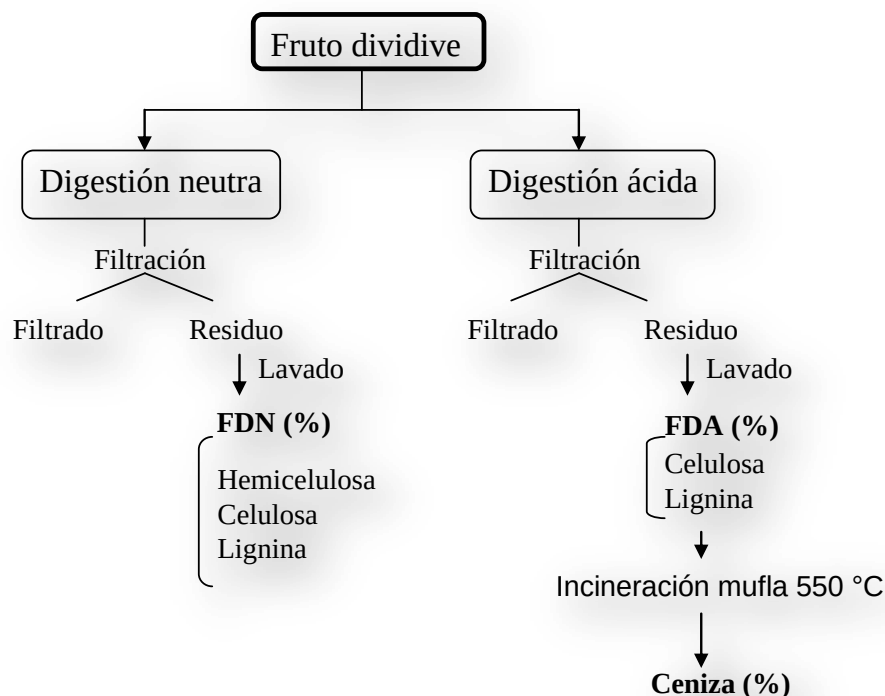


Gráfico N° 59. Análisis bromatológico, método Van Soest (Soest, 1967). Fuente. Elaboración propia.

Los resultados indican que el fruto de dividive contiene 90,32% de materia seca (MS), 5,33 % de proteína cruda, 77,03 % extracto libre de nitrógeno, 9,68 % de humedad, 11,38 % FDN y 5,52 % FDA (Tablas N° 14 y N° 15) (Pérez-Cisneros *et al.*, 2019). Aunque estos valores nutricionales del dividive no son altos al comparárseles con los valores nutricionales del fruto de cují (*Acacia macracantha*) y alimentos forrajeros de alta calidad (Casado, 2001), son suficientes para considerarlo como un potencial alimento forrajero nativo de sostenimiento y por sus residuos fibrosos (Sánchez, 1995, Baldizán *et al.*, 2006, Pizzani, 2006).

Tabla N° 14. Análisis bromatológico del fruto de dividive según método Weende

Muestra	Materia seca (%)	Humedad (%)	Cenizas (%)	Proteína Cruda (%)	Nitrógeno (%)	Fibra cruda (%)	Grasa cruda (%)	ELN (%)
Fruto dividive	90,32	9,68	2,31	5,33	0,85	5,10	0,55	76,18

Nota: Análisis bromatológico del fruto de dividive según método Weende. Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 15. Análisis estructural del fruto de dividive según método Van Soest

Muestra	FDN (%)	FDA (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Cenizas (%)
Fruto dividive	11,38	5,52	0,50	3,96	5,86	1,06

Fuente. Elaboración propia.

Conforme con los resultados de laboratorio, el fruto de dividive contiene un alto contenido de taninos o sustancias polifenólicas. Estas sustancias son consideradas como sustancias antinutritivas naturales (Waniska, 2000, McSweeney *et al.*, 2001, Maxson *et al.*, 1973, Waghorn *et al.*, 1995). Sin embargo, dependiendo del tipo y concentración de taninos (hidrolizables o condensados) contenidos en el material vegetal, si las concentraciones de los taninos denominados precipitantes de proteínas (TPP) y condensados (TC) son menores a 2,2% y 6,0% respectivamente, afectará en menor grado la nutrición del animal y pueden beneficiar su salud y productividad (Mohana *et al.*, 2006, Lokeswariri *et al.*, 2011, Anandhi *et al.*, 2013, Hagerman *et al.*, 1991, Pizzani *et al.*, 1991). Como producto, el residuo fibroso del fruto de dividive obtenido después de la separación de los taninos se enriquecerá en

sustancias nutritivas y por consiguiente se empobrecerá en taninos. Ferreira *et al.* (2015) hallaron un efecto antihelmíntico (desparasitante) del tanino del dividive en ovinos en crecimiento. Estas propiedades nutricionales, antibacteriales y antioxidantes del fruto de dividive también están presentes en el residuo fibroso, que permiten coadyuvar, al usarlo como fuente de alimento forrajero de sostenimiento (sin la afectación nutricional de los taninos), en animales rumiantes durante la época de sequía.

Evaluación de la capacidad defloculante del polvo tánico de dividive

Metodología para la estimación de la capacidad defloculante

En esta evaluación se determinó la eficiencia relativa y el desempeño del PNFM tanino dividive como aditivo antioxidante tanto en un fluido bentonítico como en fluidos convencionales base agua, similares a los utilizados en las operaciones de perforación (Rice-Evans *et al.*, 1996). El fluido bentonítico se prepara tomando una porción de una suspensión arcillosa con alta concentración de arcilla bentonítica sódica grado API. Los fluidos convencionales se preparan con los componentes comúnmente utilizados en los fluidos base agua para ser utilizados en la perforación del primero y segundo hoyos. Todas las mediciones reológicas se realizaron con el viscosímetro de lectura directa Fann 35A. Estos aparatos son utilizados por que cumplen con las normas y prácticas recomendadas API en fluidos de perforación (API 13B-1, 2013), dados sus atributos de robustez, confiabilidad

y sencillez para llevar el control reológico de los fluidos de perforación (Gráfico N° 60).

Determinación de la eficiencia defloculante (Norma ISO10416:2008) de los taninos dividive y comercial

- Desempeño reológico de las formulaciones de bentonita hidratada sin exceso de NaCl, antes y después del envejecimiento.

En la Tabla N° 16, se muestra la composición del fluido utilizado para las evaluaciones. Se exhibe en las Tablas (17, 18 y 19) los parámetros reológicos estudiados (VP, PC y esfuerzo de gel a 10 s y 10 min) bajo las siguientes condiciones:

- Iniciales a temperatura ambiente.
- Después de 16 h de envejecimiento dinámico a 150 °F (65 °C).
- Después de 16 h de envejecimiento dinámico a 350 °F (175 °C).

Las mediciones realizadas se hicieron por duplicado y aquí se muestran los valores promedio de cada parámetro estudiado.

El fluido con tanino comercial (FA) antes del envejecimiento rotativo por 16 horas a 150 °F presentó menor viscosidad plástica (14 cP) y punto cedente (10 lb/100pie²) en comparación con el fluido con tanino dividive (FB) con una viscosidad plástica (23 cP) y un punto cedente (19 lb/100pie²) (Tabla N° 17).

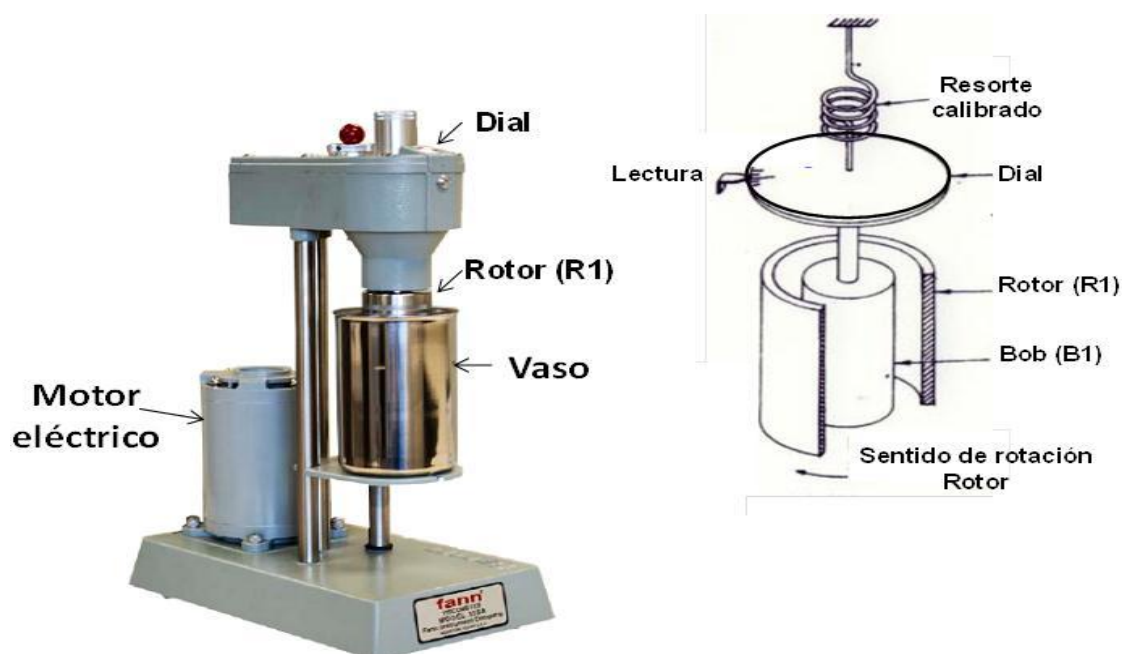


Gráfico N° 60. Viscosímetro rotacional seis (6) velocidades de lectura directa modelo Fann 35A. Fuente. Products viscosity (s.f).

Tabla N° 16. Formulaciones de bentonita hidratada sin exceso de NaCl con taninos dividive y comercial respectivamente.

Componentes	UN	Formulación	
		FA	FB
Bentonita prehidratada (28% p/p)	lb	98,0	98,0
NaCl p.a 99%	lb	1,75	1,75
Tanino comercial	lb	5,0	0,0
Tanino dividive	lb	0,0	5,0
NaOH (ajuste de pH=9,50)	mL	2,0	2,0

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 17. Propiedades reológicas iniciales. (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FA	FB
VP (cP) ± 1	14	23
PC (lb/100pie ²) ± 1	10	19
Gel 10s (lb/100pie ²) ± 1	11	9
Gel 10min (lb/100pie ²) ± 1	45	55
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Después del envejecimiento por 16 horas a 150 °F, el fluido con tanino comercial mantuvo la misma tendencia reológica mostrada inicialmente frente al fluido con tanino dividive, la viscosidad plástica y el punto cedente fueron menores a los hallados en dicho fluido (FB). Cabe destacar, que la viscosidad plástica y punto cedente del fluido con tanino dividive antes y después del envejecimiento rotativo por 16 horas a 150 °F, permanecieron constantes (Tabla N° 18).

Tabla N° 18. Propiedades reológicas después a 150 °F por 16 h. (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FA	FB
VP (cP) ± 1	15	29
PC (lb/100pie ²) ± 1	6	14
Gel 10s (lb/100pie ²) ± 1	3	4
Gel 10min (lb/100pie ²) ± 1	18	30
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Sin embargo, al incrementar la temperatura del envejecimiento rotativo a 350 °F, el fluido con tanino comercial (FA) experimenta un aumento de la viscosidad plástica (35 cP) y punto cedente (23 lb/100pie²) que se asemejan al reportado por el fluido con tanino dividive (FB), salvo con menor esfuerzo de gel de 10 minutos (Tabla N° 19).

**Tabla N° 19. Propiedades reológicas después a 350 °F por 16 h.
(Medidas a temperatura ambiente)**

Parámetro reológico	FA	FB
VP (cP) ± 1	35	31
PC (lb/100pie ²) ± 1	23	21
Gel 10s (lb/100pie ²) ± 1	3	3
Gel 10min (lb/100pie ²) ± 1	24	15
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

La viscosidad plástica (VP) inicial de la formulación (FA) con tanino comercial fue menor (14 cP) a la viscosidad plástica inicial (VP) de la formulación (FB) con tanino dividive (23 cP) (véase Tabla N° 17). De modo similar ocurrió con el punto cedente, la formulación (FA) logró un valor de punto cedente 10 lb/100pie² mucho menor al obtenido por la formulación (FB) con un valor de 19 lb/100pie². En cambio, el esfuerzo de gel a 10s/10min de ambas formulaciones fueron semejantes, con valores de 11/45 lb/100pie² para la formulación (FA) y valores de 9/55 lb/100pie² para la formulación (FB). Después del envejecimiento a 150 °F por 16 horas (Tabla

Nº 18), el punto cedente y el esfuerzo de gel de ambas formulaciones (FA y FB) experimentaron una disminución significativa entre el 26% - 40% con respecto al punto cedente y entre 45% - 72% para el esfuerzo de gel, con un ligero incremento de las viscosidades plásticas en ambas formulaciones, lo cual es consistente con un estado defloculado-dispersado. Estos resultados indican que el efecto defloculante de ambos aditivos se incrementó después del envejecimiento a 150 °F (65 °C) por 16 horas, por cuanto las sustancias polifenólicas del aditivo defloculante cargadas negativamente, interactúan y reaccionan con la superficie de las partículas de arcilla, promoviendo fuerzas de repulsión de van der Waals entre estas partículas, ocasionando la disminución del punto cedente y esfuerzo de gel en las formulaciones (FA y FB). Este efecto defloculante se acentúa después del envejecimiento por 16 h a 350 °F (175 °C) y se observa en el esfuerzo de gel en ambas formulaciones (FA y FB) (Tabla Nº 19). La formulación (FB) con tanino dividive muestra los valores de los parámetros reológicos (VP, PC y gel) más bajos que la formulación (FA) con tanino comercial.

Se muestra en el Gráfico Nº 61, el desempeño reológico de los taninos dividive y comercial en relación con la viscosidad plástica a distintas temperaturas de envejecimiento dinámico, observándose una disminución de la viscosidad plástica de la formulación (FB) con tanino dividive, puesto que este aditivo incrementó el grado de dispersión de las partículas de arcilla en el seno del fluido. De igual manera se ilustra en el Gráfico Nº 62, el desempeño reológico de los taninos dividive y comercial con relación al punto cedente (PC) a distintas temperaturas de envejecimiento rotativo, exhibiendo una disminución del punto cedente a 150 °F (65 °C) para ambas formulaciones (FA y FB), para luego incrementarse después del envejecimiento rotativo a

350 °F (175 °C). Esto se debe al efecto de la temperatura en la asociación de las partículas de arcilla, lo cual incrementa las fuerzas atractivas de van der Waals interpartículas y por ende disminuye su dispersión. Por otra parte, la formulación (FB) tratada con tanino divide después del envejecimiento rotativo a 350 °F, alcanza un mejor desempeño con respecto a la formulación (FA) con tanino comercial, atenuando mejor el efecto de la temperatura en las partículas de arcilla.

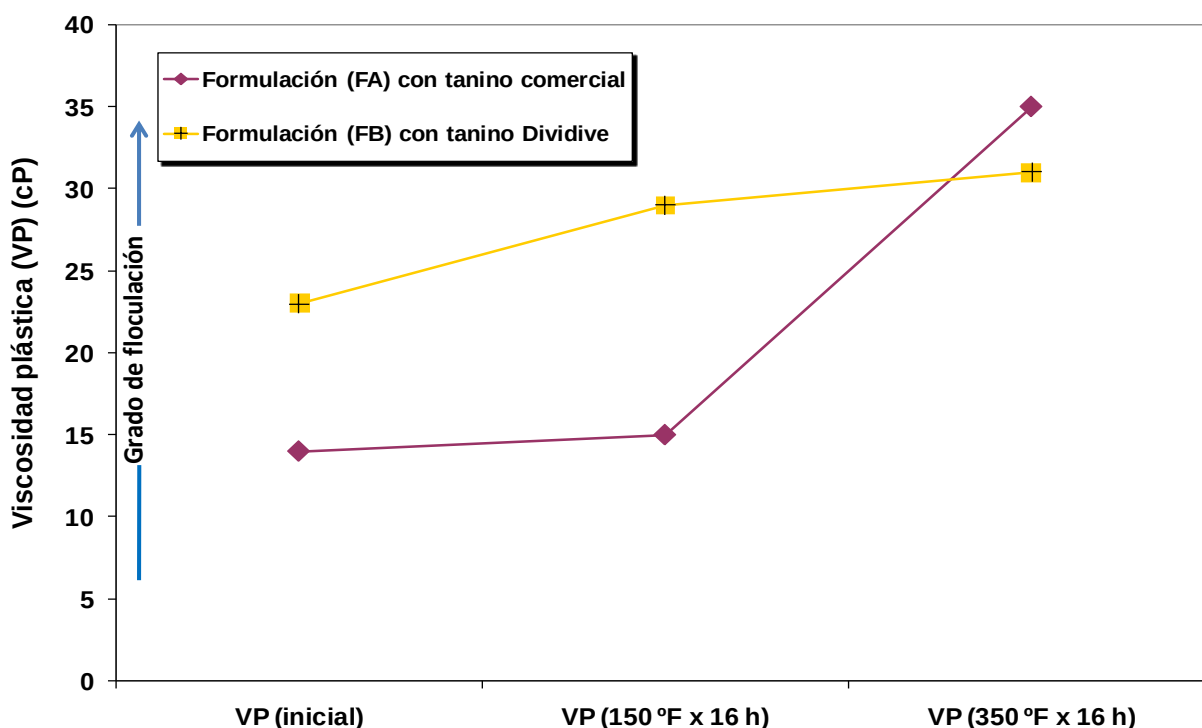


Gráfico N° 61. Viscosidad plástica (VP) de las formulaciones (FA y FB) sin exceso de NaCl, antes y después de envejecimiento dinámico a diferentes temperaturas. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 63, se exhibe los valores de los esfuerzos de gel a 10s/10min de las formulaciones (FA y FB) con taninos comercial y dividive respectivamente. Se observa cómo el esfuerzo de gel disminuye a medida que la temperatura de envejecimiento rotativo aumenta. Siendo la formulación (FB) con tanino dividive la que logra una disminución más importante del esfuerzo de gel a la temperatura de envejecimiento rotativo de 350 °F, se puede afirmar que el tanino dividive como aditivo defloculante, atenúa mejor el efecto de agregación y floculación que causa la temperatura en las partículas de arcilla.

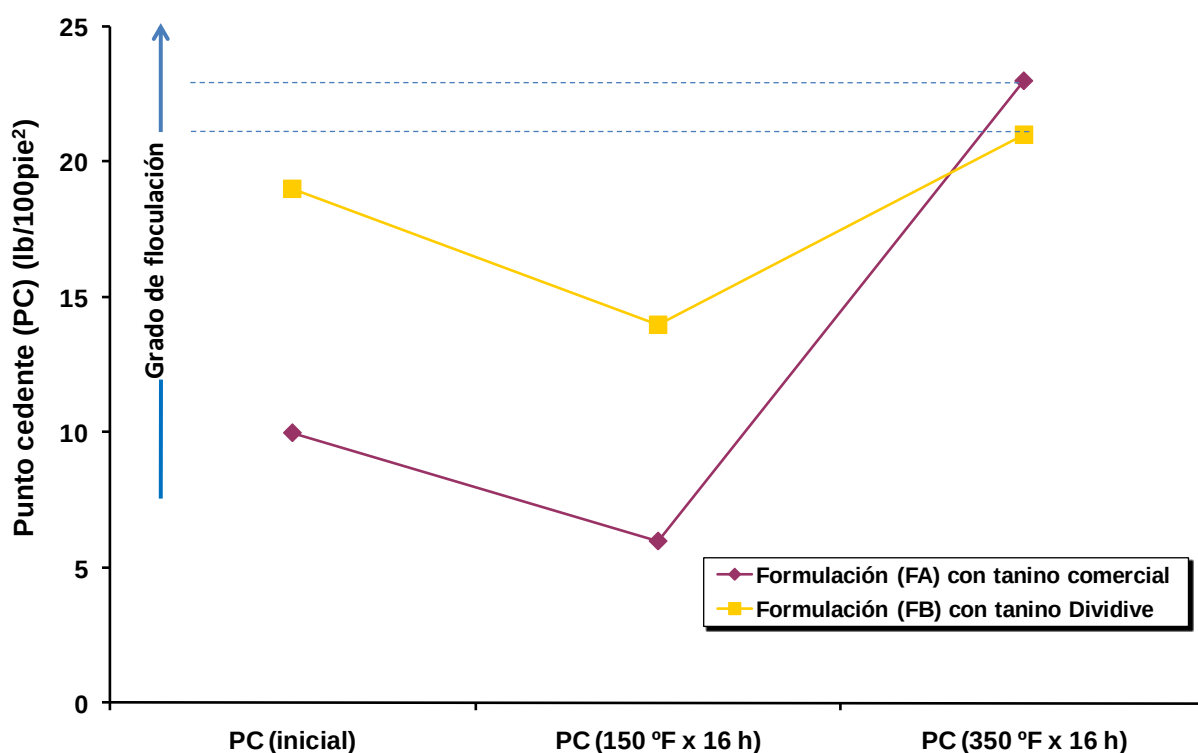


Gráfico N° 62. Punto cedente (PC) de las formulaciones (FA y FB) sin exceso de NaCl, antes y después de envejecimiento dinámico a diferentes temperaturas. Fuente. Elaboración propia.

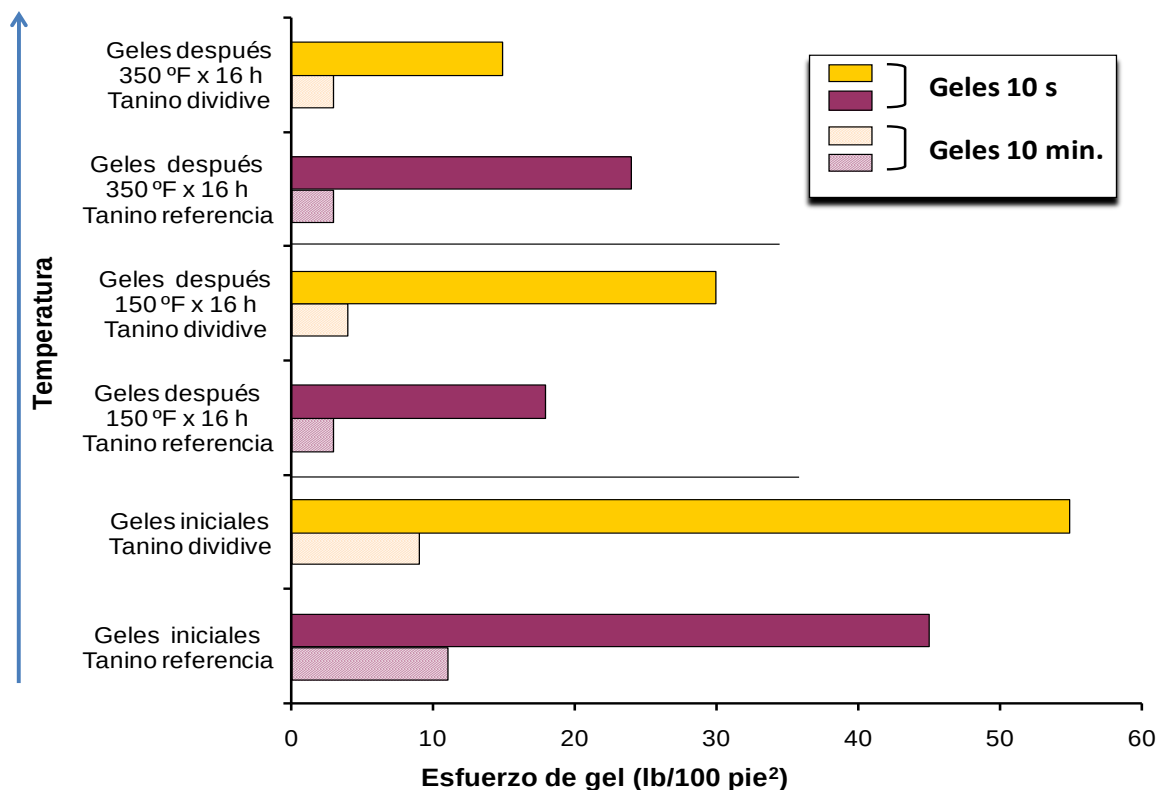


Gráfico N° 63. Esfuerzos de gel de las formulaciones (FA y FB) sin exceso de NaCl, antes y después de envejecimiento dinámico a diferentes temperaturas. Fuente. Elaboración propia.

- Desempeño reológico de las formulaciones de bentonita hidratada con exceso de NaCl-yeso, antes y después del envejecimiento.

En este caso se compara el comportamiento de los fluidos base agua con bentonita prehidratada y con una cantidad en exceso de NaCl y yeso al emplear como aditivo defloculante tanino dividive y tanino comercial. Estas formulaciones se denominan FC y FD respectivamente. La presentación de los

resultados sigue el mismo protocolo señalado en el caso anterior. En las Tablas números (20, 21, 22 y 23), se muestran los valores promedios de las mediciones realizadas por duplicado.

Tabla N° 20. Formulaciones de bentonita prehidratada con exceso de NaCl y yeso con taninos comercial y de dividive.

Componentes	UN	Formulación	
		FC	FD
Bentonita prehidratada (28% p/p)	lb	98,0	98,0
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) p.a 99%	lb	5,0	5,0
NaCl p.a 99%	lb	4,0	4,0
Tanino comercial	lb	8,0	0,0
Tanino dividive	lb	0,0	8,0
NaOH (ajuste de pH=9,50)	mL	3,0	4,0

Fuente. Elaboración propia.

El fluido con tanino comercial (FC) antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 horas, presentó valores de viscosidad plástica (14 cP) y punto cedente (34 lb/100pie²) similares al fluido con tanino dividive (FD) con una viscosidad plástica (10 cP) y un punto cedente (38 lb/100pie²) (Tabla N° 21). Después del envejecimiento a 150 °F por 16 horas (Tabla N° 22), el fluido con tanino comercial (FC) y el fluido con tanino dividive (FD) mantuvieron la misma tendencia reológica mostrada inicialmente. Los valores de viscosidad plástica y punto cedente se mantuvieron relativamente constantes. De igual modo sucedió con los esfuerzos de gel. No obstante, al incrementar la temperatura del envejecimiento rotativo a 350 °F, el fluido con tanino comercial (FC) experimenta un drástico incremento de la viscosidad plástica

(21 cP) y punto cedente (92 lb/100pie²) y en cambio, el fluido con tanino dividive (FD), manifiesta una disminución acentuada del punto cedente (10 lb/100pie²), con un valor de viscosidad plástica similar (22 cP) (Tabla N° 22).

Tabla N° 21. Propiedades reológicas promedios iniciales. (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FC	FD
VP(cP) ± 1	14	10
PC(lb/100pie ²) ± 1	34	38
Gel 10s (lb/100pie ²) ± 1	25	29
Gel 10min (lb/100pie ²) ± 1	29	30
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 22. Propiedades reológicas promedios después a 150 °F por 16 h. (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FC	FD
VP (cP) ± 1	14	12
PC (lb/100pie ²) ± 1	30	30
Gel 10s (lb/100pie ²) ± 1	21	23
Gel 10min (lb/100pie ²) ± 1	34	24
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 23. Propiedades reológicas promedios después a 350 °F por 16 h. (Medidas a temperatura ambiente).

Parámetro reológico	FC	FD
VP (cP) ± 1	21	22
PC (lb/100pie ²) ± 1	92	10
Gel 10s (lb/100pie ²) ± 1	55	17
Gel 10min (lb/100pie ²) ± 1	55	29
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Se ilustra en el Gráfico N° 64, el desempeño reológico de las dos formulaciones con exceso de NaCl (FC y FD) antes y después de los envejecimientos a 150 °F y 350 °F por 16 horas, respectivamente.

La viscosidad plástica (VP) inicial de la formulación (FC) con tanino comercial fue mayor (14 cP) a la viscosidad plástica inicial (VP) de la formulación (FD) con tanino dividive (10 cP) (véase Tabla N° 21). En cambio, en el caso del punto cedente, la formulación (FC) logró un valor de punto cedente 34 lb/100pie² menor al obtenido por la formulación (FD) con un valor de 38 lb/100pie². No obstante, el esfuerzo de gel a 10s/10min de ambas formulaciones fue semejantes, con valores de 25/29 lb/100pie² para la formulación (FC) y valores de 29/30 lb/100pie² para la formulación (FD). Después del envejecimiento a 150 °F por 16 horas (Tabla N° 22), el punto cedente de ambas formulaciones (FC y FD) experimentó una disminución entre el 13% - 26%. El esfuerzo de gel de 10s de ambas formulaciones (FC y FD) experimentó una disminución entre el 16% - 20%.

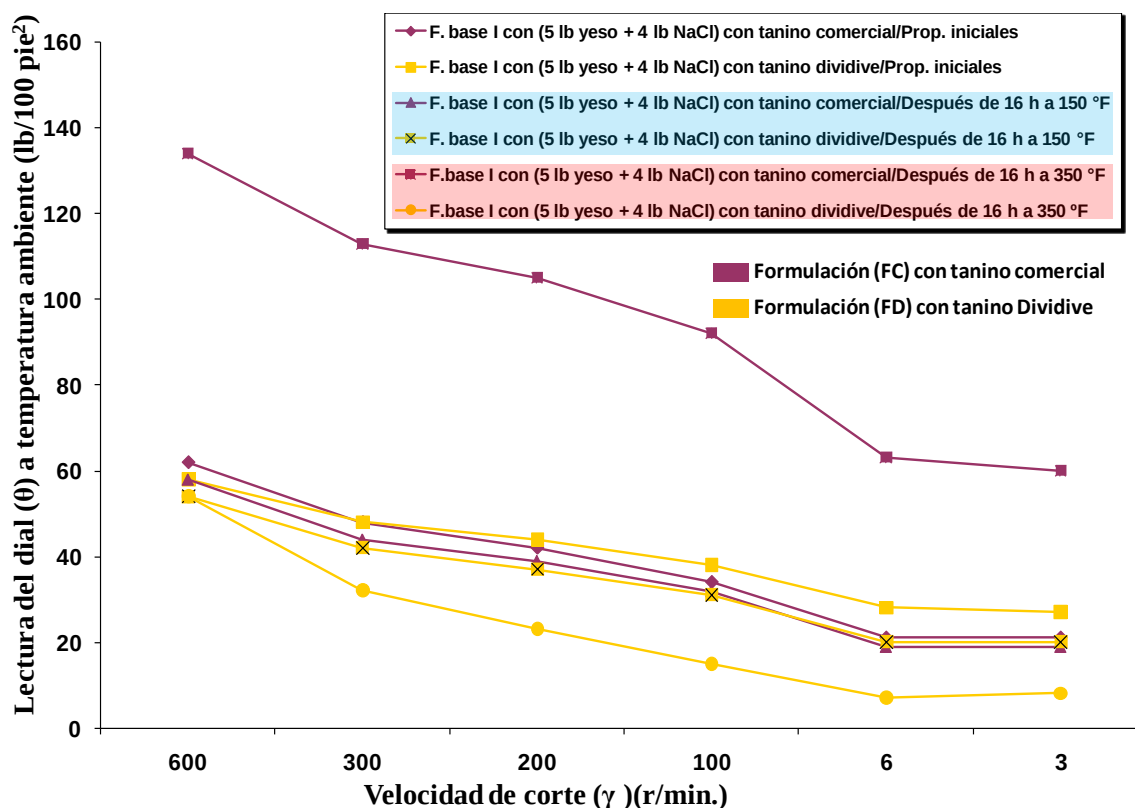


Gráfico N° 64. Desempeños reológicos a distintas velocidades de corte de las formulaciones con exceso de NaCl y yeso (FC y FD) antes y después del envejecimiento. Fuente. Elaboración propia.

De igual manera, se observa una disminución del esfuerzo de gel de 10min correspondiente a la formulación (FD) con tanino dividive. En contraste, la viscosidad plástica (VP) de ambas formulaciones se mantuvo prácticamente constante. El efecto defloculante fue superior en la formulación (FD) con tanino dividive, al actuar sobre la viscosidad plástica y el esfuerzo de gel. En la formulación (FC) con tanino comercial no se observa una defloculación, sino más bien, el inicio de un estado floculado, manifestado por el incremento del esfuerzo de gel de 10 min.

Al aumentar la temperatura del envejecimiento dinámico a 350 °F (175 °C) (véase Tabla N° 23) el efecto defloculante se acentúa en la formulación (FD) con tanino dividive, al contrario con la formulación (FC) se produce la floculación, por aumento del punto cedente y el esfuerzo de gel de 10 s y 10 min. La formulación (FD) con tanino dividive muestra menores valores de los parámetros reológicos (VP, PC y gel) con respecto a la formulación (FC) con tanino comercial.

En el Gráfico N° 65, se observa el desempeño reológico de los taninos dividive y comercial sobre la viscosidad plástica (VP) a distintas temperaturas de envejecimiento dinámico. Se observa que la viscosidad plástica de ambas formulaciones (FC y FD) se incrementa ligeramente, indicando la formación de un estado defloculado poco disperso, en donde las partículas de arcillas no se encuentran totalmente dispersadas.

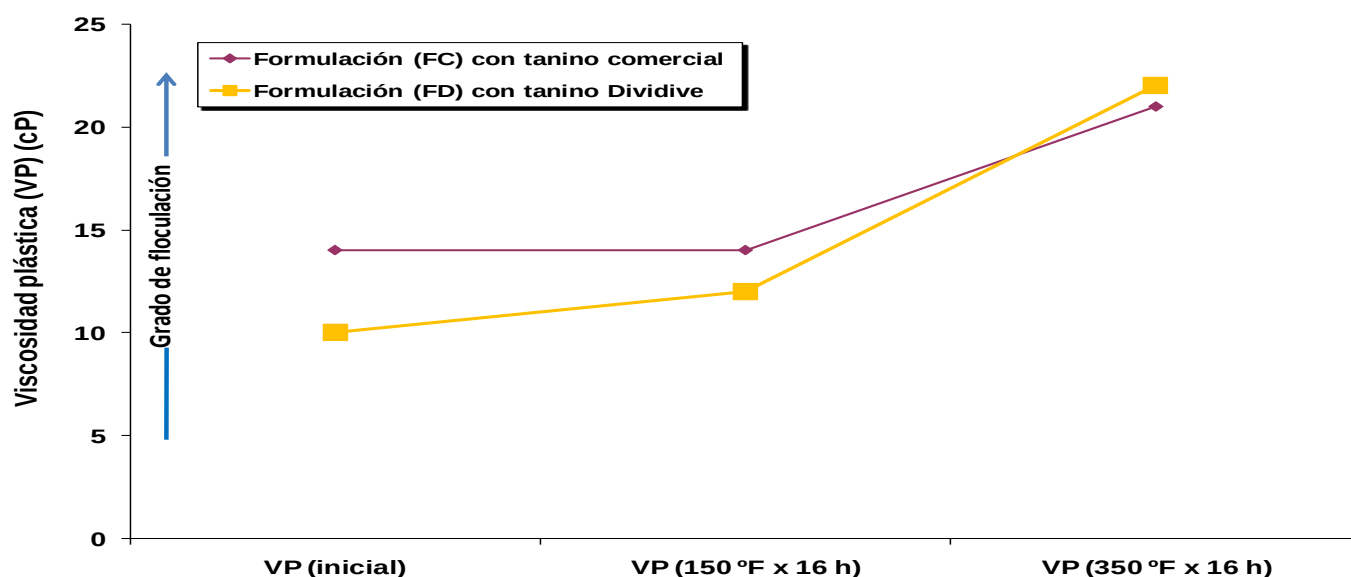


Gráfico N° 65. Viscosidad plástica (VP) de las formulaciones (FC y FD) con exceso de NaCl y yeso, antes y después de envejecimiento dinámico a diferentes temperaturas. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 66, se manifiesta el desempeño reológico de los taninos dividive y comercial usando como parámetro el punto cedente (PC) a distintas temperaturas de envejecimiento rotativo. El punto cedente de la formulación (FD) con tanino dividive exhibe una disminución drástica con el incremento de la temperatura de envejecimiento. En contraste, el punto cedente de la formulación (FC) con tanino comercial aumenta con el incremento de la temperatura de envejecimiento. Por consiguiente, la acción dispersante del tanino dividive en la formulación (FD) soporta mejor el efecto floculante que causa el envejecimiento térmico en las partículas de arcilla.

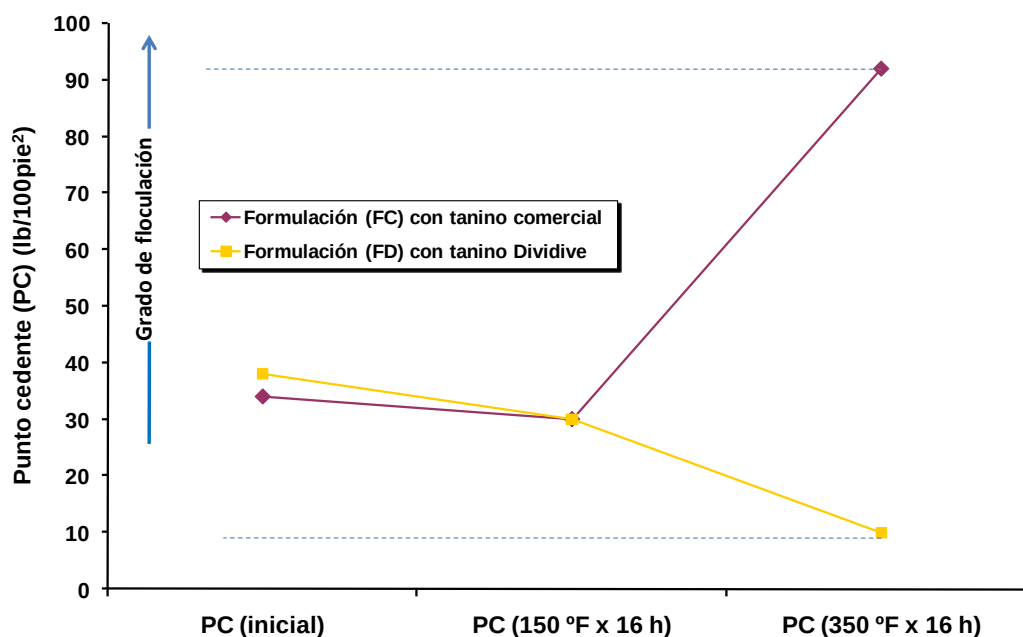


Gráfico N° 66. Punto cedente (PC) de las formulaciones (FC y FD) con exceso de NaCl y yeso, antes y después de envejecimiento dinámico a diferentes temperaturas. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 67, se ilustra el esfuerzo de gel a 10s/10min de las formulaciones (FC y FD) con tanino comercial y tanino dividive respectivamente. Se observa como este parámetro disminuye a medida que la temperatura de envejecimiento dinámico aumenta en el caso de la formulación (FD) con tanino dividive y se incrementa en la formulación (FC) con tanino comercial. Por consiguiente, la formulación (FD) atenúa mejor que el tanino comercial el efecto de la temperatura en la agregación y la floculación de las partículas de arcilla.

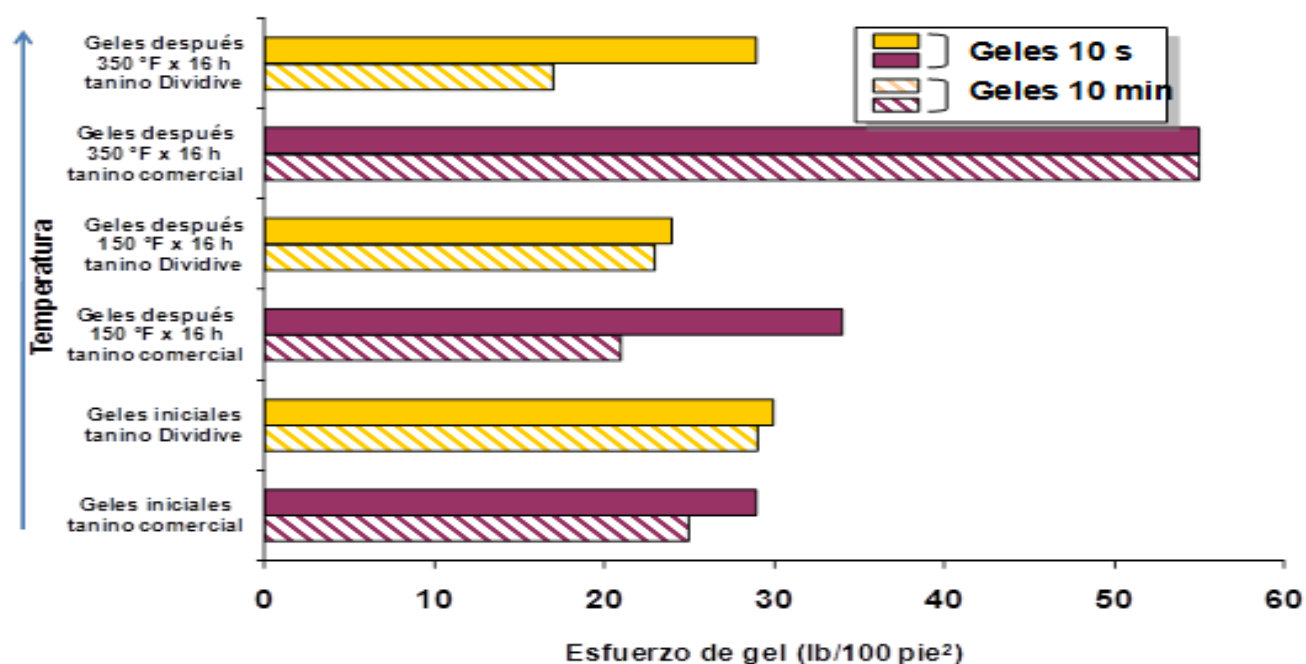


Gráfico N° 66. Esfuerzos de gel de las formulaciones (FC y FD) con exceso de NaCl y yeso, antes y después de envejecimiento dinámico a diferentes temperaturas. Fuente. Elaboración propia.

Eficiencia defloculante resultante del tanino dividive en relación al tanino comercial

La determinación de la eficiencia defloculante del tanino dividive tomando como referencia el tanino modificado comercial se realizó en base a los dos parámetros reológicos que develan de manera notable el estado floculado: el punto cedente y el esfuerzo de gel. Ambos parámetros indican la fuerza de la estructura de gel formada por la acción de sales, cambio de pH y temperatura, durante un período de quiescencia o inactividad del fluido base bentonítico. Por ende, se toman los valores de estos dos parámetros obtenidos con ambas formulaciones (FC y FD) y se aplica la ecuación de eficiencia. Las eficiencias de las formulaciones FC y FB para las dos temperaturas de envejecimiento se exponen en Tabla N° 24.

El tanino dividive muestra una eficiencia defloculante similar antes y después del envejecimiento dinámico a 150 °F (65 °C). La eficiencia defloculante del tanino dividive mejora drásticamente después del envejecimiento rotativo a 350 °F, en contraste con el tanino comercial. Alcanzando eficiencias con respecto al punto cedente de 9,2 veces, con respecto a los esfuerzos de gel de 10s/10min de 3,2 y 1,2 veces respectivamente.

Tabla N° 24. Eficiencia defloculante del tanino dividive a diferentes temperaturas de envejecimiento rotativo (Medida a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	Unidad	EFICIENCIA		
		Eficiencia inicial (e)	Eficiencia después a 150 °F x 16 h (e ₁₅₀)	Eficiencia después a 350 °F x 16 h (e ₃₅₀)
Punto cedente (PC)	lb/100pie ²	1,0	1,0	9,2
Esfuerzo de gel 10s	lb/100pie ²	0,9	0,9	3,2
Esfuerzo de gel 10min	lb/100pie ²	1,0	1,4	1,2

Fuente. Elaboración propia.

La tendencia de las láminas de arcilla a agregarse y flocularse (borde-borde y cara-borde) por efecto de la temperatura, es minimizado por el aporte adicional al sistema de cargas negativas provenientes de los taninos hidrolizables del dividive, por efecto del incremento de la solubilidad con la temperatura, ocasionando la separación de las partículas de arcilla por acción de las fuerzas de repulsión.

Evaluación del desempeño reológico de los taninos dividive y comercial en fluidos de perforación base agua contaminados con cemento clase B y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Desempeño reológico de fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con tanino dividive

En la Tabla N° 25, se muestran las formulaciones de los fluidos contaminados con 1,0 lb de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y tratados con tanino dividive como aditivo defloculante. Se prepararon siete (7) formulaciones de fluidos incluida la formulación de fluido base sin yeso y sin tanino dividive (FBase) que es la formulación con las propiedades iniciales. La formulación de fluido base contaminada con yeso y sin taninos (FBase C1Y) se usó como la formulación de fluido para el control. Las cinco (5) formulaciones adicionales que contienen tanino dividive van desde la formulación (F1) hasta la formulación F5, variando progresivamente la cantidad del aditivo.

Tabla N° 25. Formulaciones con 1,0 lb yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con tanino dividive

Componentes	UN	Formulaciones						
		FBase	FBase (C1Y)	F1	F2	F3	F4	F5
Agua	mL	150	150	150	150	150	150	150
Bentonita prehidratada(*)	lb	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Tanino dividive	lb	0,0	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
NaOH (ajuste pH=9,50)	a pH	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	lb	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Barita ($D_F = 10$ lb/gal	lb	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

Nota: Datos obtenidos del (*)Factor: 0,1 g bentonita seca/g bentonita prehidratada. Fuente. Elaboración propia.

Los resultados promedios de las propiedades reológicas iniciales realizadas por duplicado a temperatura ambiente a los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con tanino dividive en diferentes cantidades (formulaciones F1, F2, F3, F4 y F5), se presenta en la Tabla N° 26. Estos resultados permitirán observar el efecto del tanino dividive en los parámetros reológicos: viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

Se exhibe en la Tabla N° 27, los resultados promedios de las propiedades reológicas después del envejecimiento rotativo a 150 °F (65 °C) por 16 horas obtenidos por determinaciones con el viscosímetro de lectura directa Fann 35A, realizadas por duplicado a los fluidos de perforación base agua

contaminados con 1,0 lb de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con cinco (5) diferentes cantidades de tanino dividive como aditivo defloculante. Estas mediciones permiten observar el efecto del tanino dividive en los parámetros reológicos: viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

Tabla N° 26. Propiedades reológicas iniciales de las formulaciones (FBase hasta F5) (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1Y)	F1	F2	F3	F4	F5
VP ± 1 (cP)	14	22	17	21	5	8	10
PC ± 1 (lb/100pie ²)	5	32	9	31	25	3	10
Gel 10s ± 1 (lb/100pie ²)	1	33	2	38	30	7	10
Gel 10min ± 1 (lb/100pie ²)	2	77	11	104	68	11	18
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 27. Propiedades reológicas después de 16 h x 150 °F de las formulaciones (FBase hasta F5) (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1Y)	F1	F2	F3	F4	F5
VP ± 1 (cP)	15	30	23	26	27	5	6
PC ± 1 (lb/100pie ²)	4	31	15	31	22	4	3
Gel 10s ± 1 (lb/100pie ²)	1	23	30	54	23	3	2
Gel 10min ± 1 (lb/100pie ²)	1	60	10	78	65	4	7
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Desempeño reológico de fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con tanino comercial

Se ilustra en la Tabla N° 28, las formulaciones de los fluidos contaminados con 1,0 lb de yeso y tratados con tanino comercial como aditivo defloculante. Se prepararon cinco (5) formulaciones de fluidos con cinco (5) diferentes cantidades de tanino comercial como aditivo defloculante.

Se tomó la formulación de fluido (FBase Y) como la formulación de control, contaminada con 1,0 lb de yeso y sin tanino comercial. Las formulaciones con tanino comercial van desde la formulación (F6) hasta la formulación F10, las cuales contienen distintas cantidades del aditivo defloculantes empleado.

Tabla N° 28. Propiedades reológicas después de 16 h x 150 °F de las formulaciones (FBase hasta F5) (Medidas a temperatura ambiente).

Componentes	UN	Formulaciones						
		FBase	FBase (C1Y)	F6	F7	F8	F9	F10
Agua	mL	150	150	150	150	150	150	150
Bentonita prehidratada(*)	lb	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Tanino comercial	lb	0,0	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
NaOH (ajuste pH=9,50)	a pH	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	lb	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Barita ($D_F = 10$ lb/gal)	lb	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

Nota: (*)Factor: 0,1 g bentonita seca/g bentonita pre-hidratada.
Fuente. Elaboración propia.

Se muestran en la Tabla N° 29, los resultados promedios de las propiedades reológicas iniciales (antes del envejecimiento rotativo) obtenidas por duplicado a temperatura ambiente con el viscosímetro de lectura directa Fann 35A, a los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con tanino comercial como aditivo defloculante en diferentes cantidades (formulaciones F6, F7, F8, F9 y F10). Estas determinaciones permiten observar el efecto del defloculante en los parámetros reológicos: viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

En la Tabla N° 30, se exhiben los resultados promedios de las propiedades reológicas después del envejecimiento rotativo a 150 °F (65 °C) por 16 horas obtenidas por mediciones realizadas, por duplicado a temperatura ambiente utilizando el viscosímetro de lectura directa Fann 35A, a los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/barril y tratados con tanino comercial como aditivo defloculante.

El desempeño reológico a diferentes velocidades de corte de las formulaciones de fluidos de perforación base agua contaminados con yeso y tratadas con distintas concentraciones de tanino dividive, antes del envejecimiento, exhibe valores de lecturas de dial del viscosímetro de lectura directa Fann 35A, distribuidas en todo el intervalo de velocidades de corte. Se exceptúa la formulación de fluido tratada con 2,0 lb de tanino dividive/barril que se encuentra por debajo de la curva límite de defloculación máxima (Gráfico N° 67).

Tabla N° 29. Propiedades reológicas promedios iniciales de las formulaciones (F6 hasta F10) (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1Y)	F6	F7	F8	F9	F10
VP $\pm$ 1 (cP)	14	22	15	14	19	17	17
PC $\pm$ 1 (lb/100pie ²)	5	32	4	23	19	21	21
Gel 10s $\pm$ 1 (lb/100pie ²)	1	33	2	28	26	22	24
Gel10min $\pm$ 1 (lb/100pie ²)	2	77	5	78	68	60	55
pH $\pm$ 0,01	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 30. Propiedades reológicas después a 150 °F x 16 h de las formulaciones (F6 hasta F10). (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1Y)	F6	F7	F8	F9	F10
VP $\pm$ 1 (cP)	15	30	17	24	27	28	27
PC $\pm$ 1 (lb/100pie ²)	4	31	7	21	19	16	19
Gel 10s $\pm$ 1 (lb/100pie ²)	1	23	1	14	12	10	12
Gel10min $\pm$ 1 (lb/100pie ²)	1	60	2	55	44	33	40
pH $\pm$ 0,01	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Este comportamiento está directamente relacionado con la densidad y la compensación de las cargas negativas en el seno del fluido. Como la concentración de contaminante, que en este caso es yeso, es constante en todas las formulaciones y solamente cambia la concentración de tanino divide, el aporte adicional de iones negativos al sistema es suministrado únicamente por el tanino, según el grado de desbalance de las fuerzas

atractivas y a la cantidad de iones negativos existentes para una formulación en particular, por ende logrará equilibrar las fuerzas de atracción existentes. Para un mejor entendimiento del comportamiento reológico de las formulaciones contaminadas y tratadas con tanino dividive, gráficamente se acotan las distintas curvas entre dos curvas límites de desempeño reológico. Una de las curvas se grafica con las lecturas de dial menores (curva en color azul) correspondiente a la formulación de fluido base agua sin contaminación y sin tanino, la cual proporciona la curva que describe el estado dispersado, a esta curva se denominará línea límite de defloculación máxima y la curva con lecturas de dial más altas (curva en color rojo) corresponde a la formulación de fluido base agua con contaminación y sin tanino, que identifica el estado floculado, esta curva indicará la línea límite de floculación máxima.

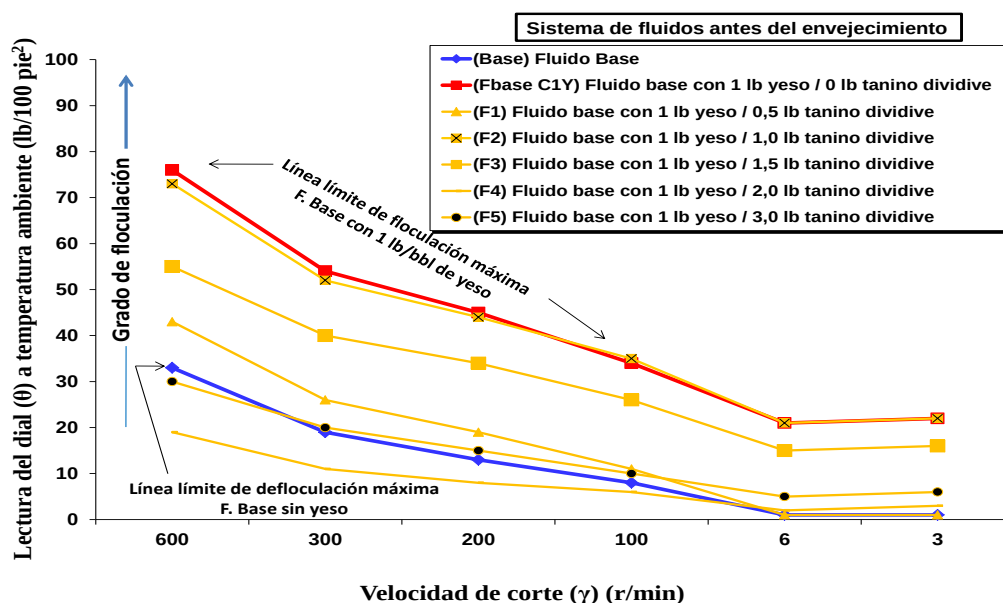


Gráfico N° 67. Comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Este comportamiento difiere de las formulaciones de fluidos de perforación base agua contaminados con yeso y tratadas con tanino comercial, este se ilustra en el Gráfico N° 68 y muestra los valores de lecturas de dial centradas, en todo el intervalo de velocidades de corte entre las curvas límites dadas por las formulaciones en estados dispersado y floculado, respectivamente. Con excepción de la formulación (F6) que muestra un comportamiento muy similar a la formulación de fluido base sin contaminación y sin tanino, indicando la completa neutralización de las fuerzas de atracción de las partículas de arcilla con sólo 0,5 lb de tanino comercial/barril.

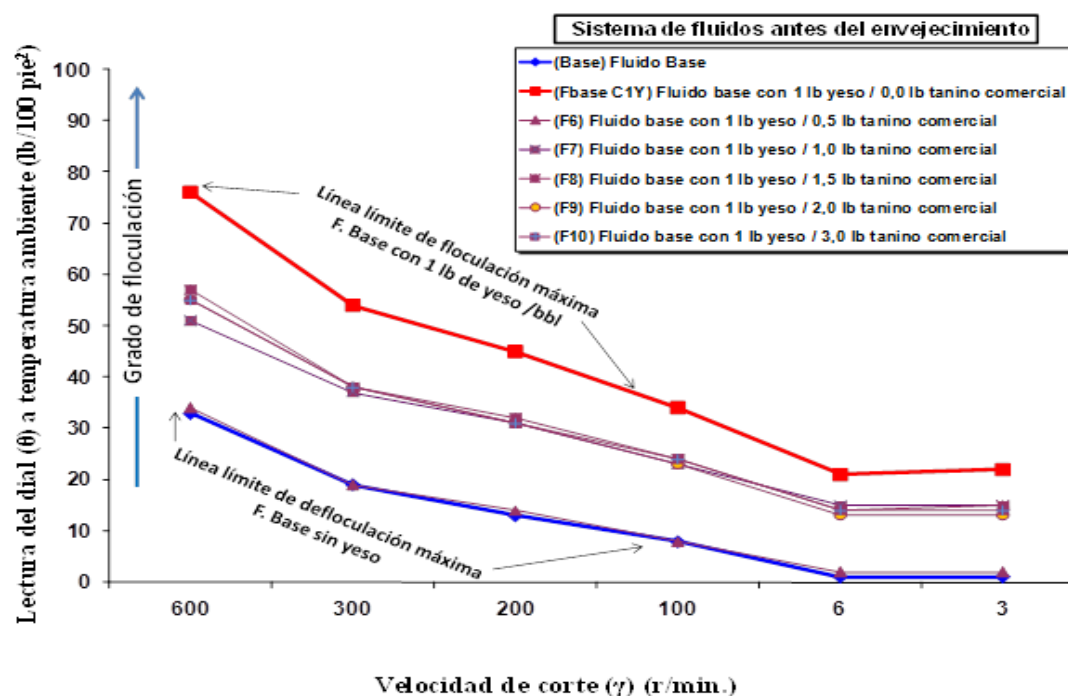


Gráfico N° 68. Comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Este comportamiento del tanino comercial obedece a que es un tanino modificado con sales de hierro para mejorar su solubilidad en agua e incrementar la cantidad de cationes y aniones en la disolución. No obstante, cuando la cantidad de cationes y aniones suministrados por el tanino comercial superan por exceso a las fuerzas atractivas interpartículas de las arcillas en el seno de los fluidos, estos tienden a centrarse entre las dos curvas de mínimo y máximo grado de gelatinización.

En el Gráfico N° 69, se ilustra el comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos contaminadas y tratadas con tanino dividive después del envejecimiento dinámico a 150 °F (65 °C) por 16 h. Se observa que las lecturas de dial de las formulaciones (F1, F2, F3, F4 y F5) contaminadas con 1,0 lb yeso/barril y tratadas con tanino dividive, exhiben un patrón similar al de las condiciones iniciales, no obstante mejora el comportamiento de la formulación (F5) tratada con 3,0 lb tanino dividive, coincidiendo con el comportamiento reológico de la formulación (F4). Ambas se encuentran por debajo de la curva límite de defloculación máxima señalada por la formulación de fluido base dispersada.

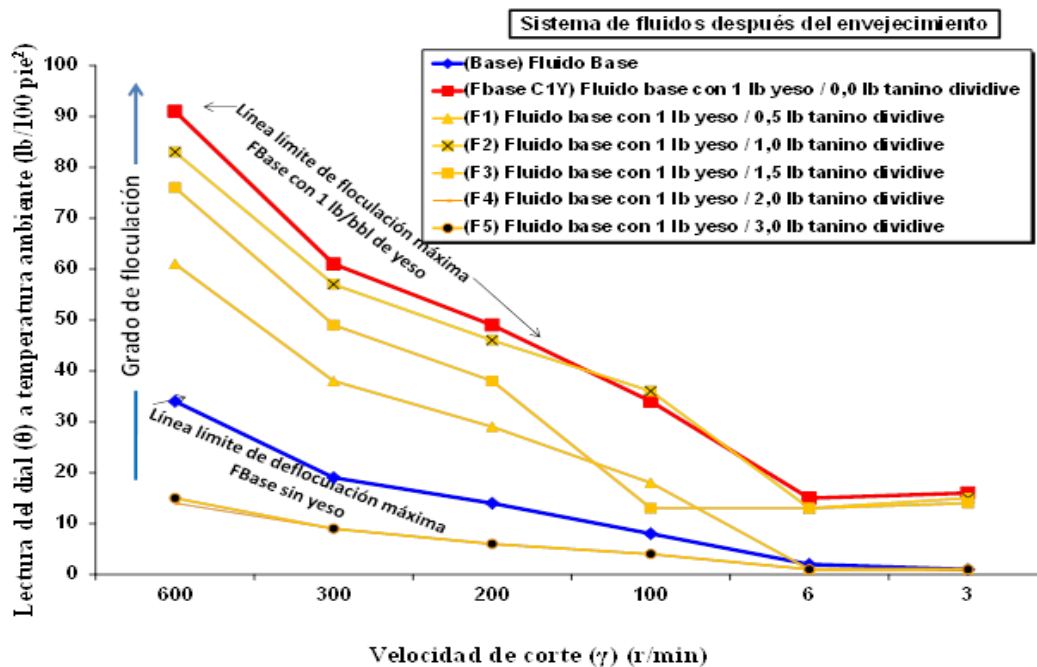


Gráfico N° 69. Comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 70, se manifiesta el comportamiento reológico de las formulaciones (F6, F7, F8, F9 y F10) contaminadas y tratadas con tanino comercial después del envejecimiento dinámico a 150 °F (65 °C) por 16 h. Las formulaciones tienen el mismo comportamiento reológico dadas en condiciones iniciales (véase Gráfico 20). Sin embargo, la formulación (F6) tratada con 0,5 lb de tanino comercial se aparta de ésta similitud, exponiendo un estado dispersado por efecto de la solubilidad del yeso al incrementarse la temperatura.

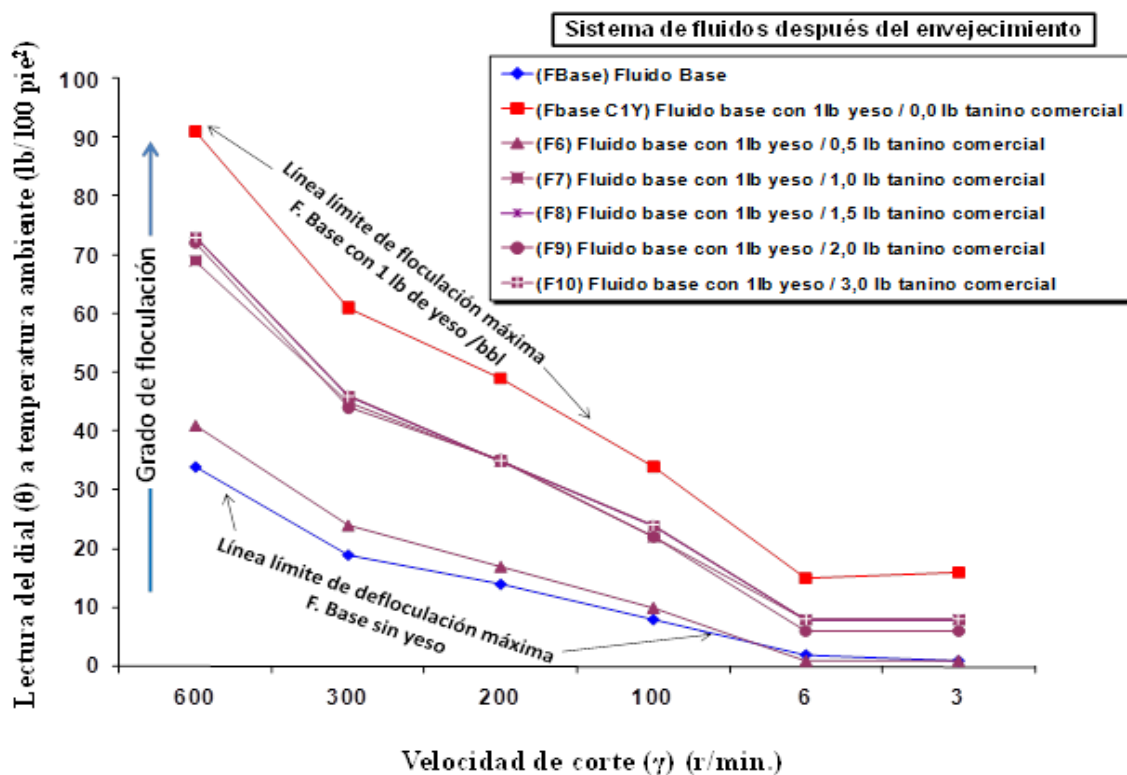


Gráfico N° 70. Desempeño reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Al observarse el Gráfico N° 70 la acción entre las fuerzas atractivas y repulsivas entre las partículas de arcillas alcanza su mejor desempeño en la formulación (F6), tratada con 0,5 lb de tanino comercial.

En cambio, las formulaciones (F4 y F5) en el Gráfico N° 69 anterior lo hacen con una mayor cantidad de tanino dividive. Sin embargo, a diferencia de la formulación (F6), las formulaciones (F4 y F5) tratadas con 2,0 y 3,0 lb de tanino dividive tienen las lecturas reológicas más bajas, quedando las curvas de comportamiento reológico de ambas formulaciones por debajo de la

curva límite de defloculación máxima, indicando que el tanino dividive está actuando por repulsión eléctrica de las fuerzas atractivas.

El yeso contiene 23% de calcio y tiene una solubilidad de 18 mg/L a pH 9,5 (William, 1997). La presencia de iones Ca^{+2} en el sistema fluido de perforación-arcilla hace disminuir el efecto dispersante de los taninos por disminución de la distancia de la doble capa eléctrica de las partículas de arcilla, ocasionando un incremento de las fuerzas eléctricas atractivas y por ende el aglomeramiento de las partículas vecinas.

Se puede visualizar en el Gráfico N° 71, que los valores de las viscosidades plásticas y los puntos cedentes iniciales de las formulaciones F1, F2 y F3 contaminadas con 1,0 lb yeso/barril y tratadas con tanino dividive son más altos que los valores de estas propiedades en la formulación de fluido base (FBase) antes del envejecimiento térmico rotativo. No obstante, relativamente menores a los de la formulación de fluido base contaminada sin tratamiento (FBase C1Y). En cambio, la formulación (F4) y (F5) muestra los menores valores de viscosidad plástica con respecto a la formulación base sin contaminación, siendo el punto cedente de la formulación (F5) mayor. Por consiguiente, puede inferirse que la compensación de las fuerzas eléctricas atractivas de las formulaciones de fluidos de perforación contaminadas con 1,0 lb de yeso/barril antes del envejecimiento dinámico, se atenúa mejor con 2,0 lb de tanino dividive/barril.

Puede observarse en el Gráfico N° 72, que los valores de las viscosidades plásticas y los puntos cedentes iniciales de las formulaciones F6, F7, F8, F9 y F10 contaminadas con 1,0 lb yeso/barril y tratadas con tanino comercial antes del envejecimiento térmico dinámico, son más altos que los

correspondientes a la formulación de fluido base (F.Base). Sin embargo, relativamente menores con respecto a la formulación de fluido base contaminada sin tratamiento (FBase C1Y). La formulación (F6) con una concentración de 0,5 lb tanino comercial/barril presenta, en comparación con la formulación (F.Base) los menores valores de viscosidad plástica y punto cedente. Por consiguiente, la adición de 0,5 lb de tanino comercial fue suficiente para compensar las fuerzas eléctricas atractivas en las formulaciones contaminadas. Cabe destacar que una sobredosis de tanino comercial puede causar una floculación y agregación de las partículas de arcilla, por la manera de cómo reacciona el tanino comercial al ser un tanino modificado con sales férricas, actuando en grupos de iones complejos tanino-Fe, en vez de iones polifenólicos hidrolizados individuales (Aditivos cerámicos 2019).

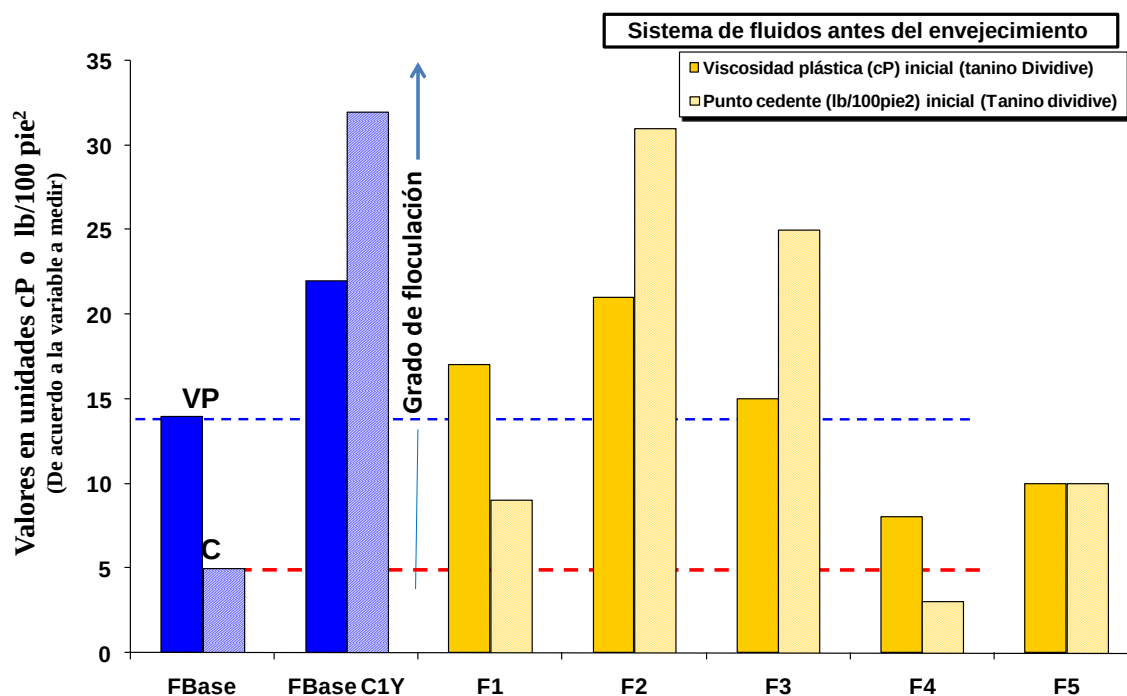


Gráfico N° 71. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h.

Fuente. Elaboración propia.

Se exhibe en el Gráfico N° 73, el desempeño reológico de las formulaciones F1, F2 y F3, contaminadas con 1,0 lb yeso/barril y tratadas con tanino dividive después del envejecimiento térmico rotativo por 16 horas a 150 °F (65 °C). Se mantiene la misma tendencia general mostrada antes del envejecimiento con valores altos de viscosidad plástica y punto cedente, en cambio las formulaciones (F4) y (F5) exhiben los menores valores en comparación con las mismas formulaciones antes del envejecimiento térmico dinámico y con la formulación (FBase) dispersada. Estas formulaciones con 2,0 lb/barril y 3,0 lb/barril de tanino dividive, exhiben una mejor

compensación de las fuerzas eléctricas atractivas actuantes. En este caso, el exceso de tanino divide en estas condiciones, no propicia el estado floculado, sino el estado defloculado y dispersado.

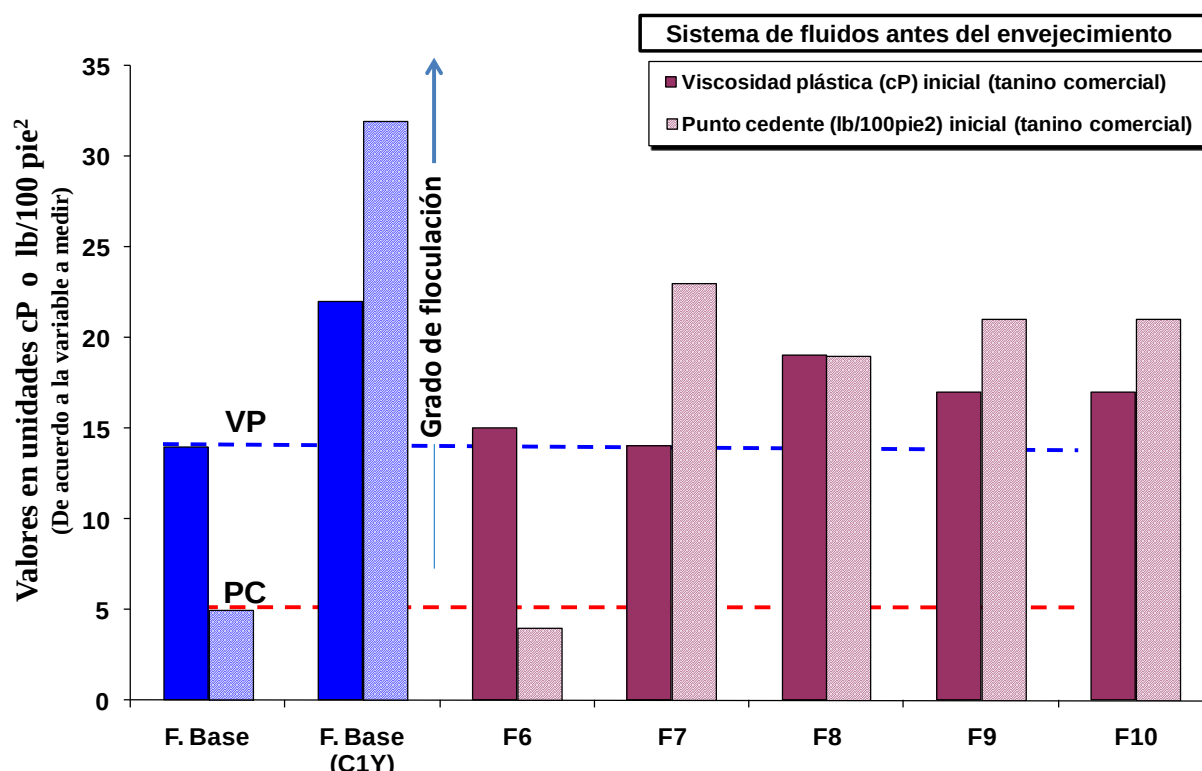


Gráfico N° 72. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico por 16 h a 150 °F.

Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 74, se exhibe el comportamiento de las formulaciones F6, F7, F8, F9 y F10 contaminadas con 1,0 lb yeso/barril y tratadas con tanino comercial después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 horas. Mostrando la misma tendencia antes del envejecimiento, mientras que la

formulación (F6) presenta los valores de viscosidad plástica y punto cedente más cercanos a la formulación de fluido base sin contaminación y sin tratamiento, manifestando un menor grado de gelatinización y por consiguiente una mejor compensación de las fuerzas eléctricas atractivas.

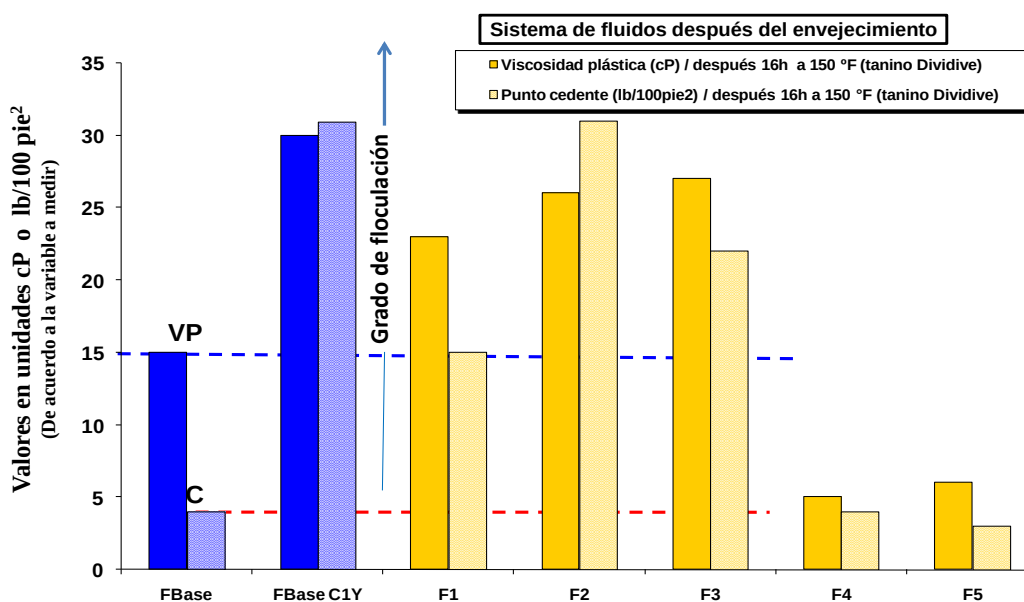


Gráfico N° 73. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

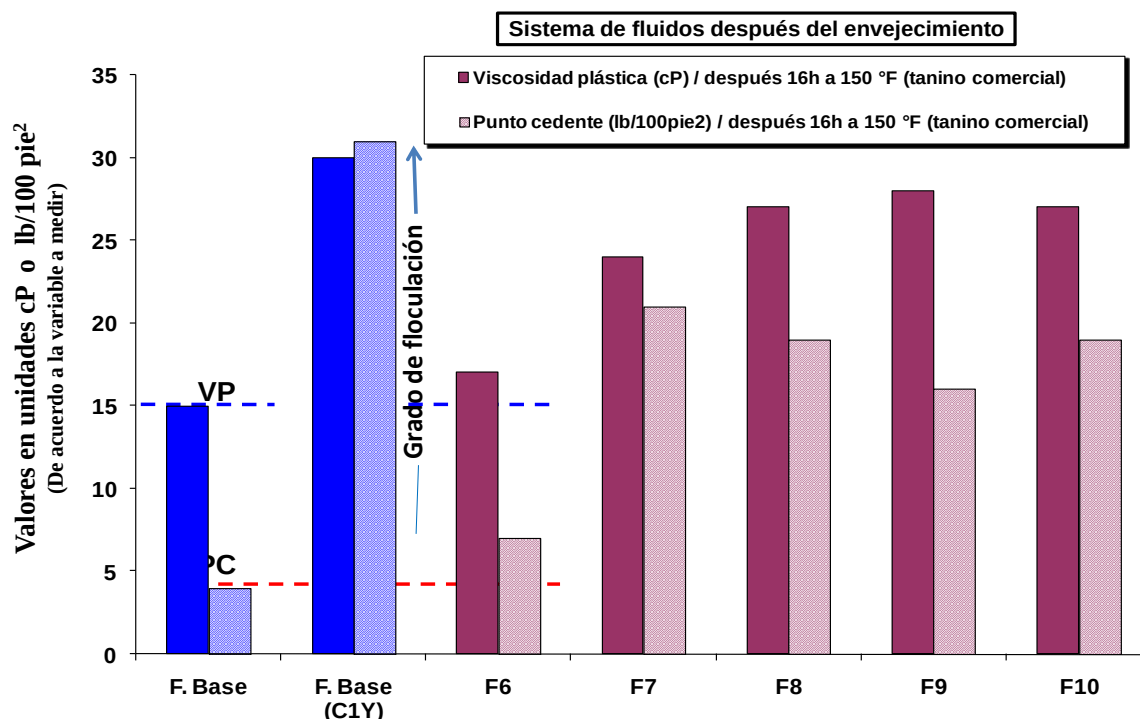


Gráfico N° 74. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Como se aprecia en el Gráfico N° 75, los esfuerzos de gel de 10 s y 10 min son consistentes con los valores de viscosidad plástica y punto cedente, antes del envejecimiento térmico rotativo a 150 °F por 16 horas de las formulaciones (F2), (F3), (F4) y (F5), con excepción de la formulación (F1) que muestra valores de esfuerzo de gel menores. El esfuerzo de gel da una indicación de la aglomeración de las partículas de arcilla en el seno de los fluidos de perforación cuando éste se encuentra en reposo, producto del equilibrio entre las fuerzas de repulsión y atracción electrostática tipo van der

Waals, de conformidad con la teoría de la doble capa eléctrica. En consecuencia, las formulaciones (F2 y F3) al tener esfuerzos de gel más alto que la formulación de fluido base sin contaminación, son indicativas de la presencia antes del envejecimiento de un estado parcialmente floculado y agregado.

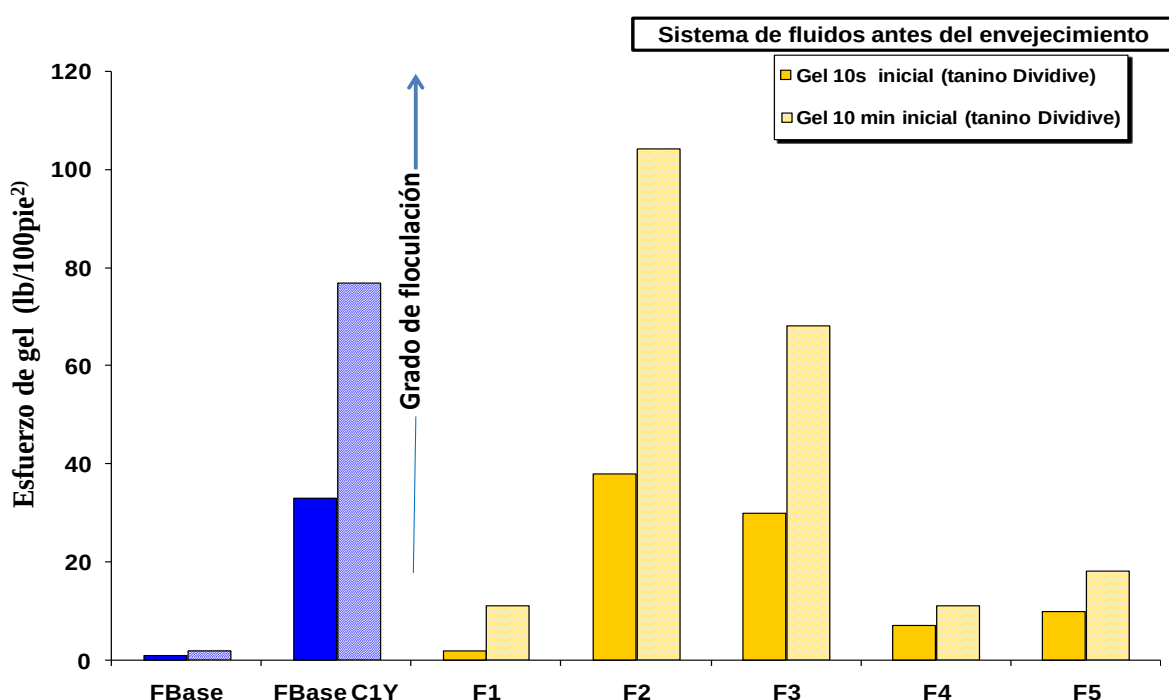


Gráfico N° 75. Esfuerzos de gel de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Se muestra en el Gráfico N° 76, los esfuerzos de gel de 10 s y 10 min antes del envejecimiento térmico rotativo a 150 °F por 16 horas de las formulaciones (F6), (F7), (F8), (F9) y (F10). La formulación (F6) contaminada con 1,0 lb de yeso/barril y tratada con 0,5 lb de tanino comercial/barril, es la

que presenta los menores valores de esfuerzos de gel, en comparación con el resto de las formulaciones. Los valores se mantienen relativamente más altos en comparación con valores de los geles de la formulación de fluido base sin contaminación, mostrando que estas formulaciones se encuentran entre dos estados, uno ligeramente floculado y agregado correspondiente a la formulación de fluido (F6) y otro parcialmente floculado y agregado representado por las formulaciones (F7, F8, F9 y F10).

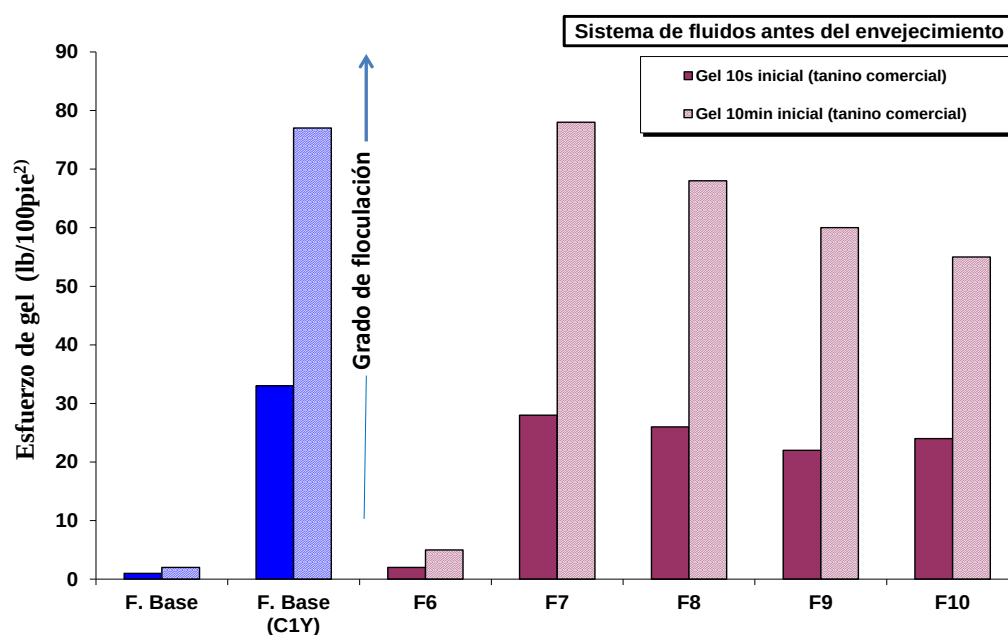


Gráfico N° 76. Esfuerzos de gel de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico por 16 h a 150 °F. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 77, se puede comparar el desarrollo de los geles entre las formulaciones de fluidos de perforación base agua contaminadas con 1,0 lb de yeso/barril y tratada con cantidades diferentes de tanino dividive. Las

formulaciones con tanino dividive exhiben menores valores de esfuerzos de gel de 10 min en comparación con las formulaciones de fluidos contaminadas con 1,0 lb de yeso/barril y tratada con tanino comercial (véase Gráfico N° 76). Después del envejecimiento térmico dinámico a 150 °F (65 °C) por 16 h, las formulaciones (F4) y (F5) tienen los menores valores de esfuerzos de gel, logrando atenuar en parte los efectos de los iones Ca^{+2} provenientes del yeso y los efectos de la temperatura en las partículas de arcilla. No obstante, los valores de esfuerzo de gel de la formulación (FBase) sin contaminación son menores. En consecuencia, el tanino dividive atenúa por más tiempo el desbalance existente entre las fuerzas atractivas y repulsivas existente en la superficie de las partículas de arcilla, promoviendo un estado de menor grado de floculación y agregación.

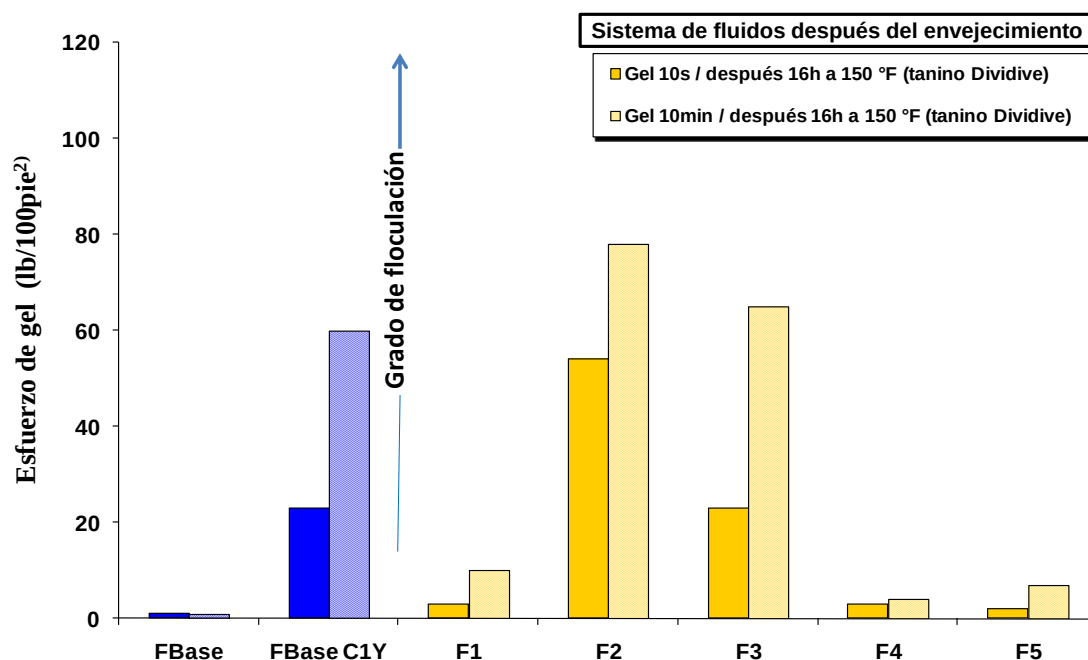


Gráfico N° 77. Esfuerzos de gel de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 78, se puede observar que después del envejecimiento térmico rotativo a 150 °F (65 °C) por 16 h, la formulación (F6) muestra los menores valores de esfuerzo de gel, logrando atenuar parcialmente los efectos de la floculación inducida por los iones Ca^{+2} del yeso y de la temperatura en las partículas de arcilla, permaneciendo la tendencia hacia la disminución progresiva del esfuerzo de gel de 10 min.

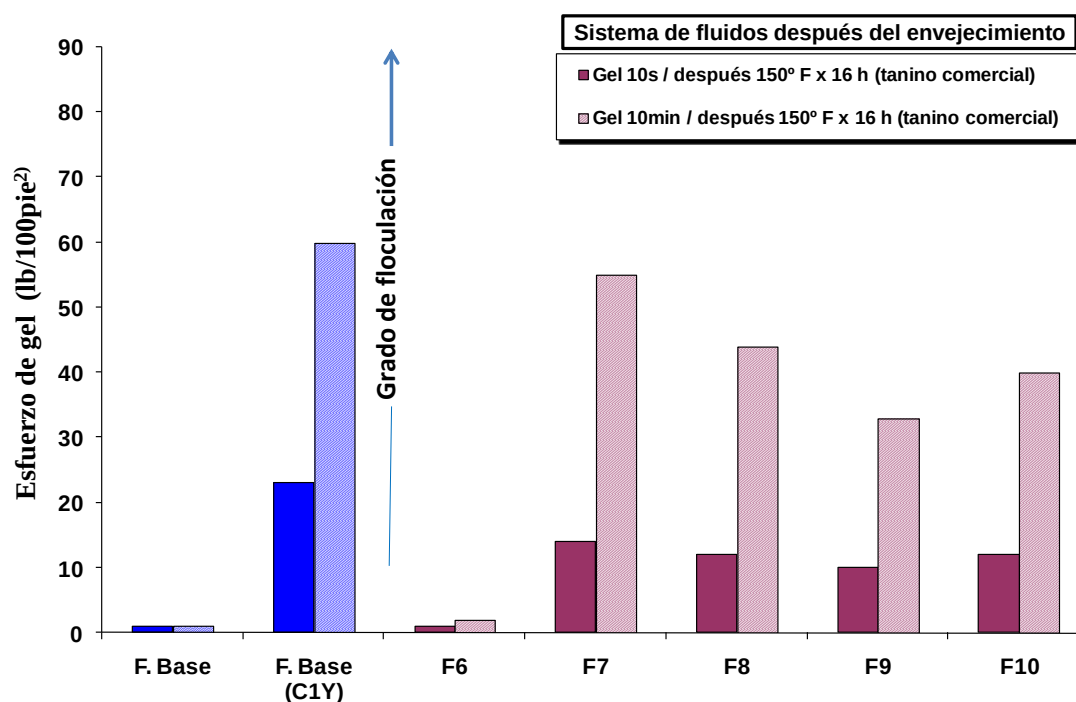


Gráfico N° 78. Esfuerzos de gel de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb yeso/barril, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Desempeño de los fluidos de perforación base agua, contaminados con 1,0 lb/barril cemento clase B y tratados con tanino dividive.

Se ilustra en la Tabla N° 31, las formulaciones de los fluidos contaminados con 1,0 lb de cemento clase B (ASTM C150/C150M-15) y tratados con tanino dividive como aditivo defloculante. Se prepararon seis (6) formulaciones de fluidos incluida la formulación de fluido base (FBase C1C) contaminada con 1,0 lb de cemento clase B y sin tanino dividive, como formulación de control. Las formulaciones con tanino dividive van desde la formulación (F21) hasta la formulación F25 con cantidades diferentes de defloculante. En la Tabla N° 32, se exponen los resultados promedios de las propiedades reológicas iniciales obtenidos por mediciones realizadas por duplicado con el viscosímetro de lectura directa Fann 35A a la temperatura ambiente, en los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de cemento clase B y tratados con tanino dividive como aditivo defloculante. Estas mediciones permiten observar el efecto del defloculante con los parámetros reológicos: viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

Tabla N° 31. Formulaciones de los fluidos contaminados con 1,0 lb de cemento clase B/barril y tratadas con tanino dividive

Componentes	UN	Formulaciones						
		FBase	FBase (C1C)	F21	F22	F23	F24	F25
Agua	mL	150	150	150	150	150	150	150
Bentonita prehidratada(*)	lb	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Tanino dividive	lb	0,0	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
NaOH (ajuste a pH=9,5)	pH	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50
Cemento clase B	lb	0,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Barita (D _L =10 lb/gal)	lb	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

Nota:.(*)Factor: 0,1 g bentonita seca/g bentonita pre-hidratada.
Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 32. Propiedades reológicas iniciales de las formulaciones (FBase hasta F31) (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1C)	F21	F22	F23	F24	F25
VP ± 1 (cP)	14	Floculados	22	23	21	20	20
PC ± 1 (lb/100pie ²)	5		16	15	15	12	11
Gel 10s ± 1 (lb/100pie ²)	1		29	8	6	3	2
Gel 10min ±1 (lb/100pie ²)	2		190	41	35	22	14
pH ± 0,01	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

En la Tabla N° 33, se exhiben los resultados promedios de las propiedades reológicas después del envejecimiento rotativo a 150 °F (65 °C) por 16 horas obtenidos por duplicado a temperatura ambiente con el

viscosímetro de lectura directa Fann 35A, a los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de cemento clase B y tratados con tanino dividive como aditivo defloculante. Estas determinaciones permiten observar el efecto del defloculante con los parámetros reológicos: viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

Tabla N° 33. Propiedades reológicas después a 150 °F x 16 h de las formulaciones (FBase hasta F31) (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1C)	F21	F22	F23	F24	F25
VP ± 1 (cP)	15	Floculante	19	19	21	16	26
PC ± 1 (lb/100pie ²)	4		15	15	19	24	17
Gel 10s ± 1 (lb/100pie ²)	1		10	17	29	32	22
Gel 10min ± 1 (lb/100pie ²)	1		290	158	130	129	76
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

Desempeño de fluidos de perforación base agua, contaminados con 1,0 lb cemento clase B/barril y tratados con tanino comercial

Se exhibe en la Tabla N° 34 las formulaciones de los fluidos contaminados con 1,0 lb de cemento clase B y tanino comercial como aditivo defloculante. Se prepararon cinco (5) formulaciones de fluidos con tanino comercial y van desde la formulación (F26) hasta la F30 con cantidades diferentes de defloculante.

En la Tabla N° 35, se muestra los resultados promedios de las propiedades reológicas iniciales (antes del envejecimiento dinámico) obtenidos por duplicado a temperatura ambiente con el viscosímetro de lectura directa Fann 35A, a los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de cemento clase B y tratados con tanino comercial como aditivo defloculante.

Estas determinaciones permiten observar el efecto del defloculante con los parámetros reológicos: viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel.

Tabla N° 34. Formulaciones de los fluidos contaminados con 1,0 lb cemento clase B y tratados con tanino comercial

Componentes	UN	Formulaciones						
		FBase	FBase (C1C)	F26	F27	F28	F29	F30
Agua	mL	150	150	150	150	150	150	150
Bentonita prehidratada(*)	lb	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Tanino comercial	lb	0,00	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
NaOH (ajuste a pH=9,5)	pH	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50
Cemento clase B	lb	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Barita (D _L =10 lb/gal)	lb	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 35. Propiedades reológicas iniciales de las formulaciones (F26 hasta F30) (Medidas a temperatura ambiente)

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1C)	F26	F27	F28	F29	F30
VP ± 1 (cP)	14	Floculante	16	29	35	37	33
PC ± 1 (lb/100pie ²)	5		91	30	27	21	21
Gel 10s ± 1 (lb/100pie ²)	1		105	25	12	9	5
Gel 10min ± 1 (lb/100pie ²)	2		190	107	82	68	44
pH $\pm 0,01$	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

En la Tabla N° 36, se muestra los resultados promedios de las propiedades reológicas después del envejecimiento dinámico a 150 °F (65 °C) por 16 horas obtenidos por determinaciones realizadas por duplicado a temperatura ambiente con el viscosímetro de lectura directa Fann 35A, a los fluidos de perforación base agua contaminados con 1,0 lb de cemento clase B y tratados con tanino comercial como aditivo defloculante. Las mediciones de los parámetros reológicos permiten observar el efecto del defloculante en los fluidos.

Tabla N° 36. Propiedades reológicas después de 16 h x 150 °F de las formulaciones (F26 hasta F30) (Medidas a temperatura ambiente).

Parámetro reológico	FBase	FBase (C1C)	F26	F27	F28	F29	F30
VP ± 1	14	Floculax	16	29	35	37	33
PC ± 1	5		91	30	27	21	21
Gel 10s ± 1	1		105	25	12	9	5
Gel 10 min ±1	2		190	107	82	68	44
pH ± 0,01	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50	9,50

Fuente. Elaboración propia.

La contaminación con cemento clase B utilizado en las operaciones de construcción de pozos petroleros, afecta severamente la viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel de la formulación de fluido base contaminado y sin taninos (FBase C1C). La alta afectación de las propiedades reológicas es debida a la contaminación con cemento que aportan iones Ca^{+2} de modo similar que la contaminación por yeso. El cemento contribuye con la deshidratación del fluido por hidratación de los silicatos-aluminatos tricálcicos y dicálcicos y formación de cal hidratada *in situ* (véase ecuaciones 48 y 49) (Klein, 1919, García, 2008), favorece la floculación del fluido, causando una inmediata y severa floculación de las partículas de arcilla con orientación cara-borde aleatoria (Benson *et al.*, 1924, Bogdanski *et al.*, 1982).



En el Gráfico N° 79, se ilustra el efecto drástico que causa la contaminación con cemento clase B en la formulación de fluido base (FBase C1C) y se observa como la línea límite de floculación máxima, visualizada en color rojo, se mantiene constante en todo el intervalo de velocidades de corte, alcanzando la lectura del dial de 300 lb/100 pie².

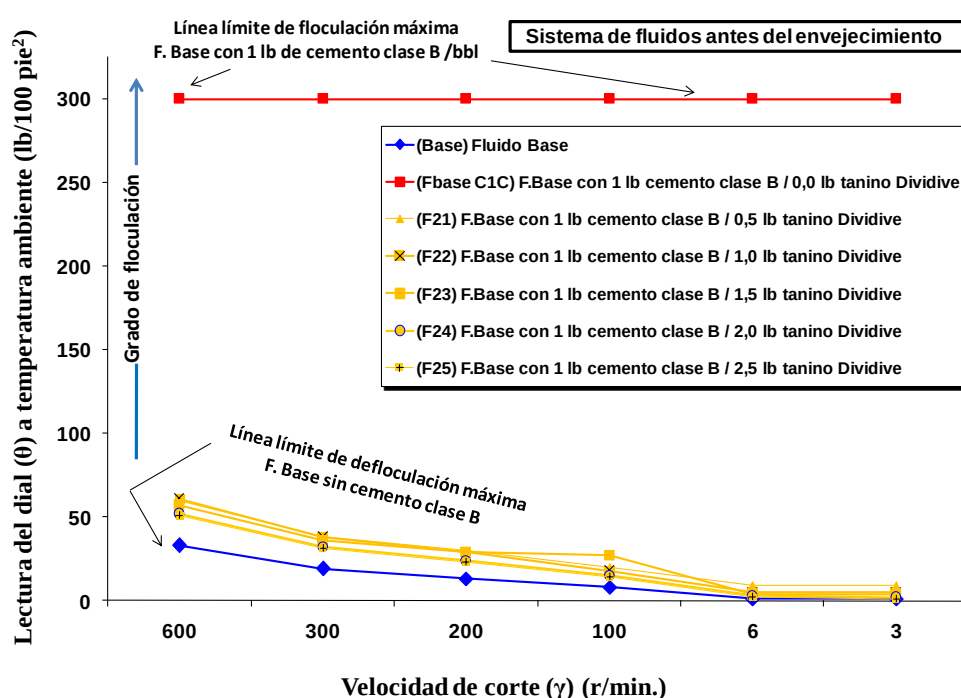


Gráfico N° 79. Comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

El desempeño reológico a diferentes velocidades de corte de las formulaciones (F21), (F22), (F23), (F24) y (F25) contaminadas con cemento clase B y tratadas con tanino dividive en distintas concentraciones, antes del envejecimiento, como puede verse en el Gráfico N° 79 exhibe valores de

lecturas de dial muy similares entre sí y cercanas a la línea límite de defloculación máxima de la formulación de fluido base (FBase). Sin embargo, la formulación (F25) tratada con 2,5 lb de tanino dividive fue la que alcanzó el mayor grado de defloculación. La eficiencia defloculante del tanino dividive es más alta en las formulaciones contaminadas con cemento clase B, en comparación con la eficiencia mostrada en las formulaciones de fluidos de perforación base agua contaminadas con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La alta eficiencia defloculante que presenta el tanino de dividive, puede ser explicada en base a la formación de un estado defloculado y agregado de las partículas o láminas de arcillas del tipo "cara-cara", el cual es un estado que es reversible hacia un estado agregado (Olphen, 1977). Las principales propiedades reológicas que determinan que una formulación de fluido de perforación base agua se encuentre en el estado floculado y agregado son el punto cedente y el esfuerzo de gel. En cambio, en el estado floculado y dispersado, se toma en consideración preferiblemente la viscosidad plástica.

En el Gráfico N° 80, se presentan las formulaciones (F26), (F27), (F28), (F29) y (F30) contaminadas con cemento clase B y tratadas con tanino comercial en las mismas concentraciones que el caso anterior. Antes del envejecimiento térmico dinámico exhibe valores de lecturas de dial muy cercanas entre sí, salvo más alejadas de la curva de defloculación máxima de la formulación de fluido base (FBase). La formulación (F30) tratada con 2,5 lb/barril de tanino comercial es la que presenta el mayor grado de defloculación. El grado de floculación de la formulación del fluido base contaminado con cemento clase B (FBase C1C), fue más severo que el proporcionado por la contaminación con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

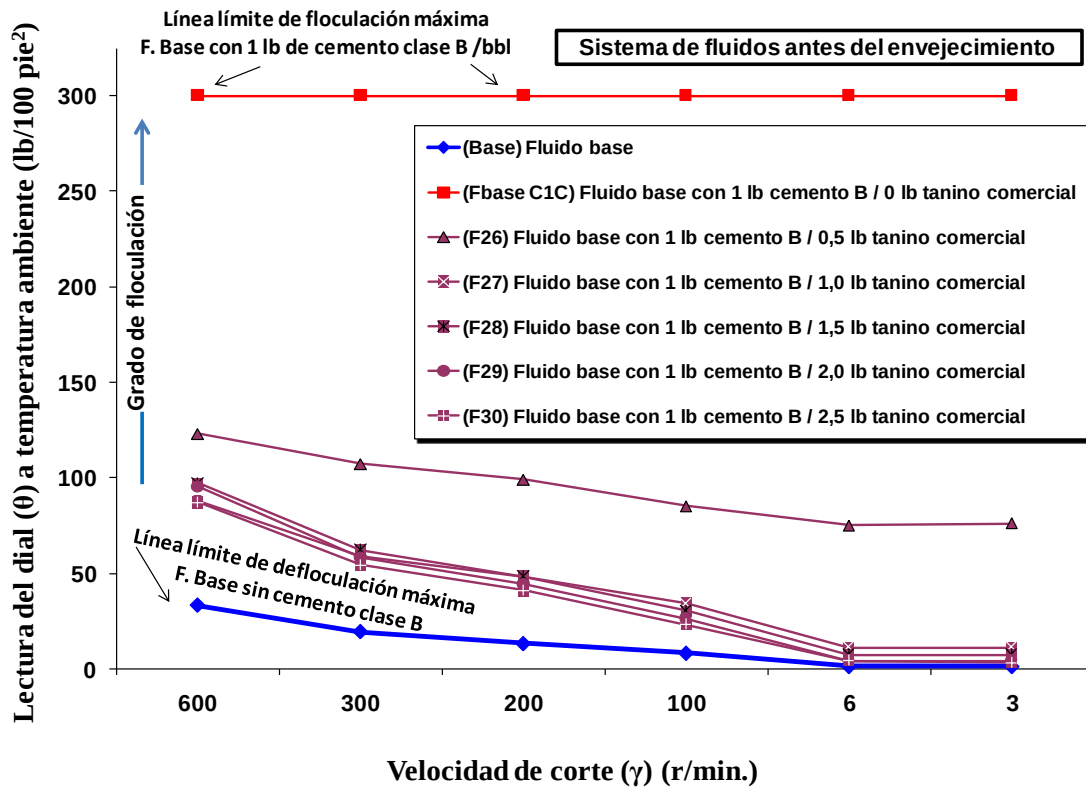


Gráfico N° 80. Comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

En el Gráfico N° 81 se observa el mismo comportamiento reológico de la curva de floculación máxima del FBase C1C, la cual es una línea recta que corta el eje de las abscisas en 300 lb/100pie² en todo el intervalo de velocidades de corte. No obstante, todas las formulaciones contaminadas con cemento clase B, presentaron menores valores de lecturas de dial que sus similares con yeso, indicando una mejor compensación de las fuerzas atractivas interpartículas de arcillas, logrando disminuir el grado de floculación de las formulaciones. Se infiere que el cemento clase B al competir

por el agua dentro del sistema agua-arcilla, deslocaliza las cargas atractivas hacia el sistema cemento-agua con mayor preferencia que hacia el sistema cemento-arcilla, permitiendo neutralizar las cargas negativas en la superficie de las partículas de arcilla con menor impedimento estérico.

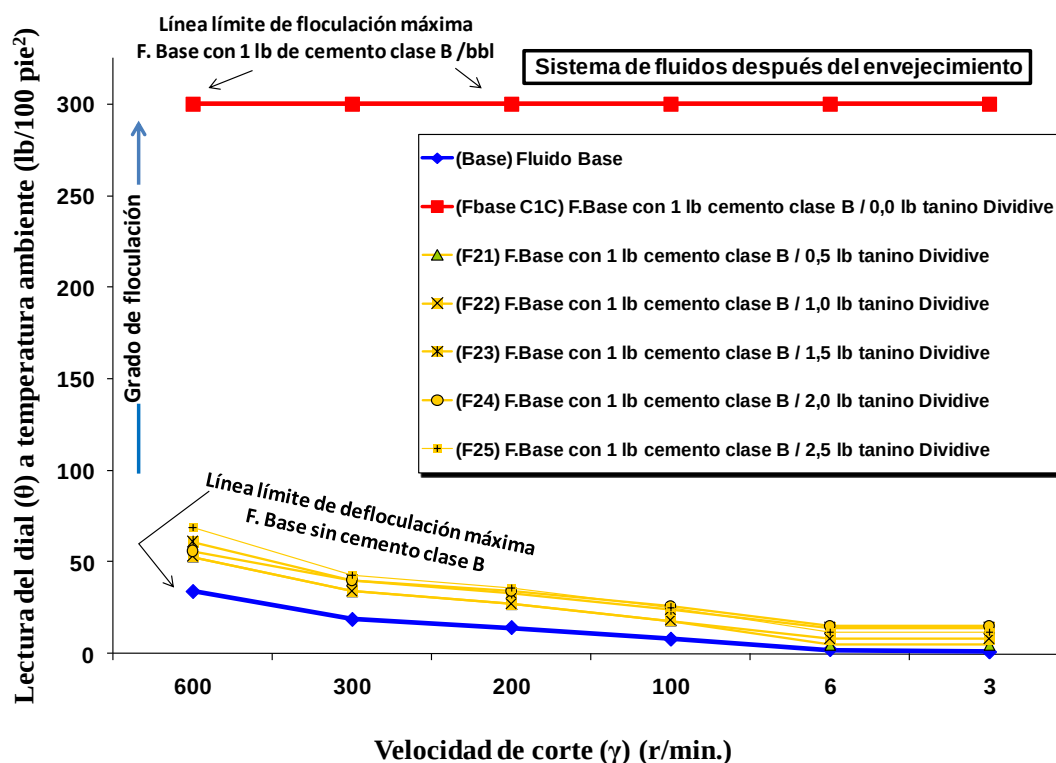


Gráfico N° 81. Comportamiento reológico de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

El desempeño reológico a diferentes velocidades de corte de las formulaciones (F21), (F22), (F23), (F24) y (F25) contaminadas con cemento clase B y tratadas con tanino dividive, exhiben valores de lecturas de dial muy similares entre sí y cercanas a la curva de defloculación máxima de la formulación de fluido base (FBase), de manera similar al desempeño mostrado antes del envejecimiento. Al comparar estos resultados con los mostrados con el tanino dividive (Gráfico N° 79), la formulación (F22) presenta un mejor desempeño que la (F25) tratada con 2,5 lb.

En el Gráfico N° 82, se visualiza que las viscosidades plásticas de las formulaciones (F21), (F22), (F23), (F24) y (F25) contaminadas con cemento clase B y tratadas con tanino dividive, antes del envejecimiento térmico rotativo son iguales o menores a 22 cP. Este comportamiento es consistente con los valores de las viscosidades plásticas medidos a las formulaciones contaminadas con 1,0 lb de yeso, antes del envejecimiento térmico rotativo, con viscosidades plásticas iguales o menores a 21 cP.

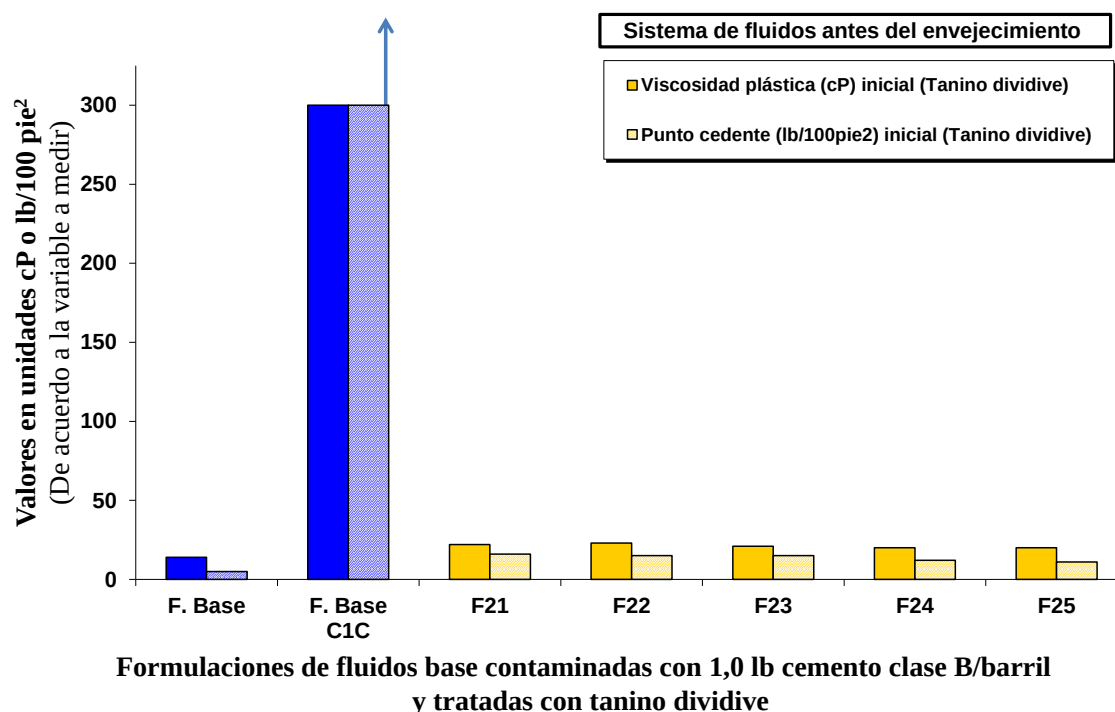


Gráfico N° 82. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h.

Fuente. Elaboración propia.

En contraste, los valores de punto cedente antes del envejecimiento térmico dinámico a 150 °F por 16 horas, muestran valores menores o iguales a 16 lb/100pie², en comparación con las formulaciones contaminadas con 1,0 lb de yeso, valores de punto cedente menores o iguales a 31 lb/100pie² y con una disminución del punto cedente del 48%. La formulación (F25) tratada con 2,5 lb de tanino dividive, es la formulación que muestra el menor grado de floculación.

Como se observa en el Gráfico N° 83, las formulaciones (F26), (F27), (F28), (F29) y (F30) antes del envejecimiento térmico rotativo a 150 °F por 16 horas, muestran viscosidades plásticas menores o iguales a 37 cP. Este comportamiento difiere de las viscosidades plásticas halladas para las formulaciones contaminadas con 1,0 lb/barril de yeso, que tienen las viscosidades plásticas menores o iguales a 19 cP.

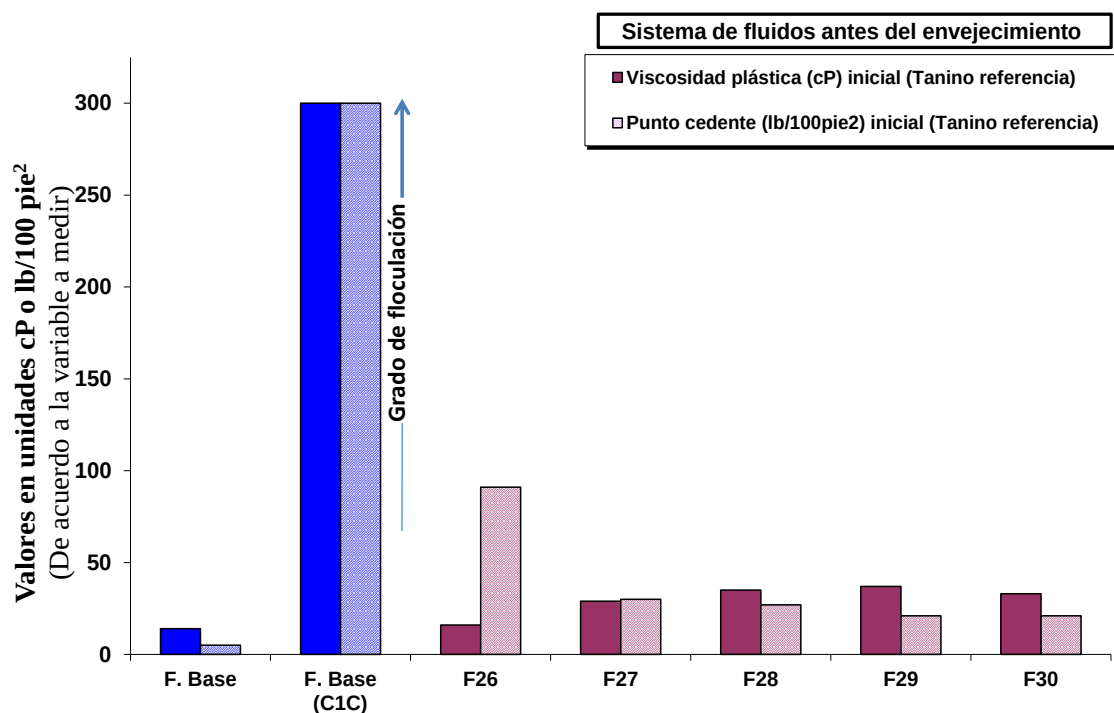


Gráfico N° 83. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B/barril, antes del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

De igual manera, ocurre con los valores de punto cedente de las formulaciones antes del envejecimiento térmico dinámico a 150 °F por 16 horas, las cuales exhiben valores menores o iguales a 91 lb/100pie², en comparación con las formulaciones contaminadas con 1,0 lb de yeso. Los valores de punto cedente son menores o iguales a 23 lb/100pie², lo cual constituye un incremento del punto cedente del 75 %. Siendo la formulación (F30) tratada con 2,5 lb de tanino comercial, la formulación que presenta el menor grado de floculación.

Como puede observarse, en los Gráficos N° 82 y N° 83 las formulaciones (F25) y (F30) tratadas con 2,5 lb de taninos dividive y comercial respectivamente, antes del envejecimiento térmico dinámico, exhiben los menores grados de floculación, siendo la formulación (F25) tratada con tanino dividive, la que muestra los menores valores de viscosidad plástica y punto cedente frente a la contaminación con cemento clase B

En el Gráfico N° 84, se muestran las formulaciones (F21), (F22), (F23), (F24) y (F25) contaminadas con cemento clase B y tratadas con tanino dividive, después del envejecimiento térmico dinámico a 150 °F por 16 horas. Las viscosidades plásticas de estas formulaciones son menores o iguales a 26 cP.

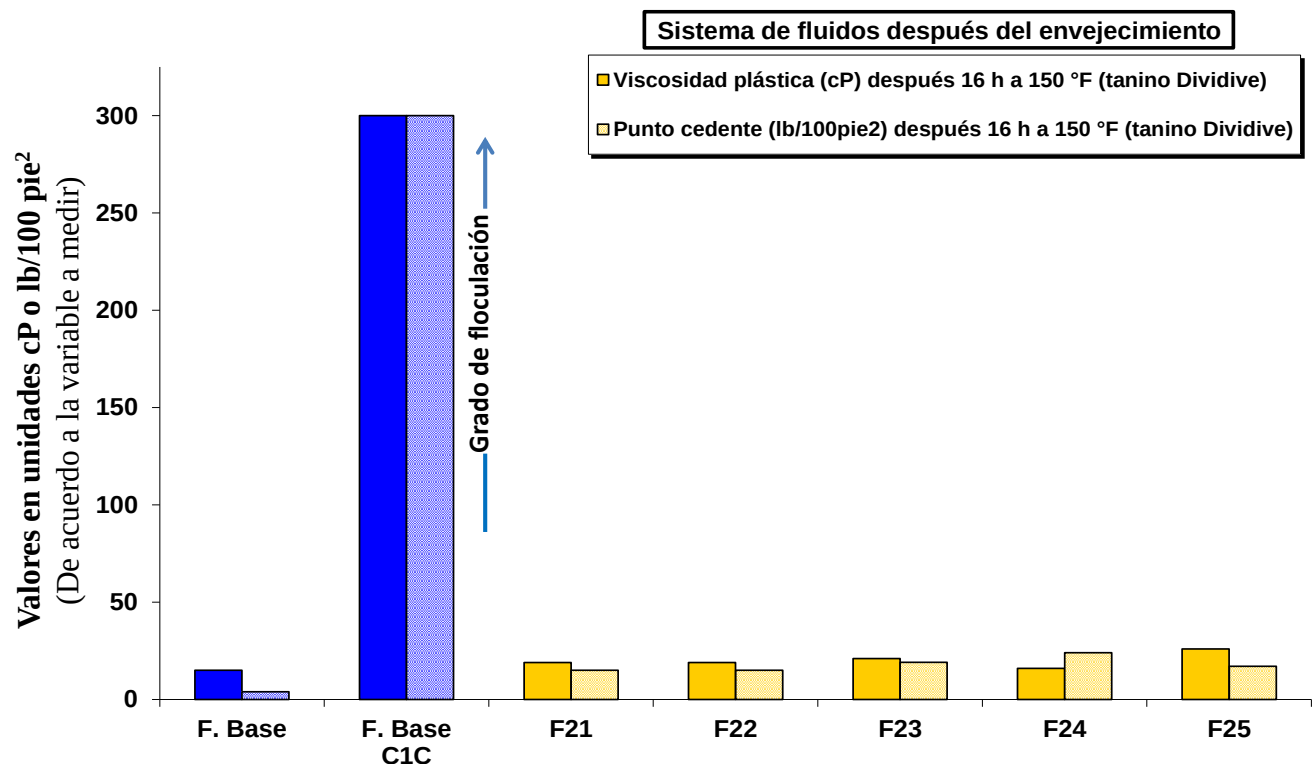


Gráfico N° 84. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Los valores de las viscosidades plásticas encontradas para las formulaciones contaminadas con 1,0 lb de yeso y tratadas con tanino dividive, después del envejecimiento térmico dinámico, alcanzaron valores menores o iguales a 27 cP. En cambio, los valores de punto cedente de estas formulaciones exhiben valores menores o iguales a 24 lb/100pie². Las formulaciones contaminadas con 1,0 lb de yeso y tratadas con tanino dividive, después del envejecimiento térmico dinámico, tienen los puntos cedentes

menores o iguales a 31 lb/100pie², alcanzando una disminución del punto cedente del 23% cuando el contaminante es cemento clase B. Las formulaciones (F21) y (F22) contaminadas con cemento clase B y tratadas con 0,5 y 1,0 lb de tanino dividive respectivamente, muestran los menores grados de floculación.

En el Gráfico N° 85, se muestra que las formulaciones (F26), (F27), (F28), (F29) y (F30) contaminadas con cemento clase B y tratadas con tanino comercial, después del envejecimiento térmico rotativo a 150 °F por 16 horas, exhiben viscosidades plásticas menores o iguales a 57 cP.

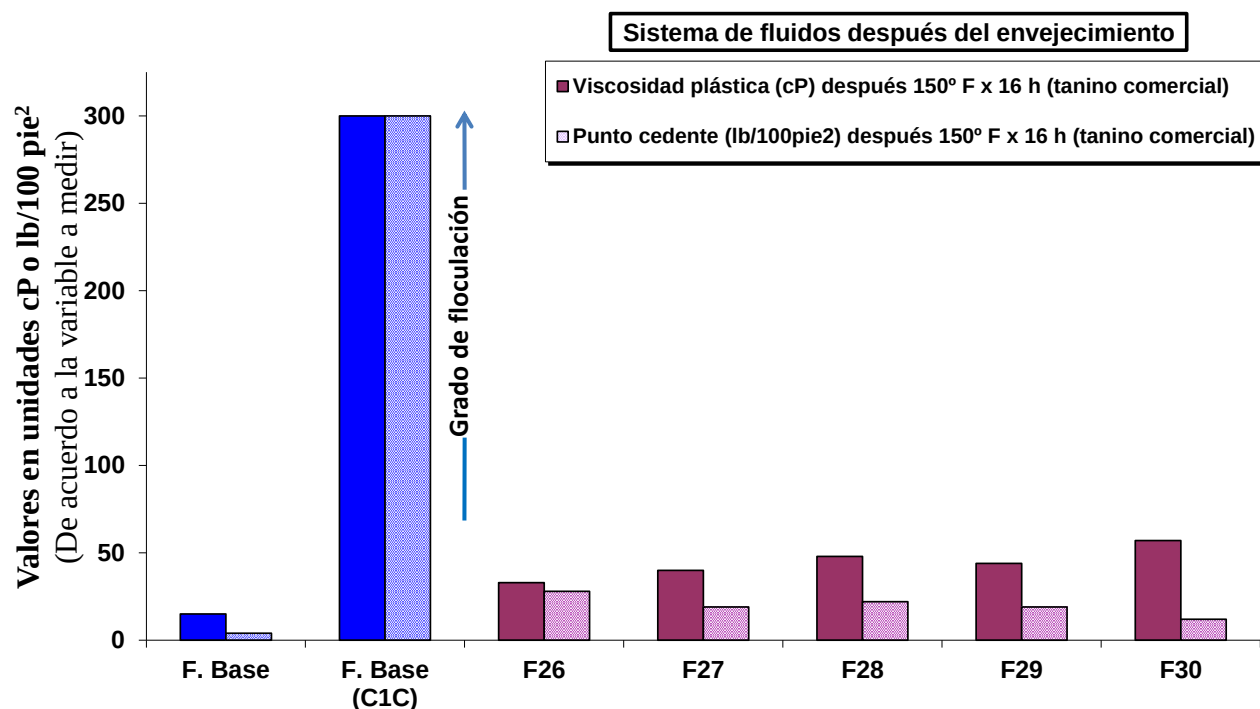


Gráfico N° 84. Viscosidades plásticas y puntos cedentes de las formulaciones de fluidos base contaminadas con 1,0 lb cemento clase B, después del envejecimiento dinámico a 150 °F por 16 h.

Fuente. Elaboración propia.

Este comportamiento es diferente al mostrado por las formulaciones contaminadas con 1,0 lb de yeso y tratadas con tanino comercial, por cuanto los valores de las viscosidades plásticas después del envejecimiento térmico rotativo, son menores o iguales a 28 cP. Los puntos cedentes después del envejecimiento térmico dinámico, tienen valores menores o iguales a 28 lb/100pie² y este resultado es mejor que el obtenido en las formulaciones tratadas con tanino dividive.

A partir de estos resultados se puede observar que las formulaciones (F26) y (F27), tratadas con 0,5 y 1,0 lb de tanino comercial/barril respectivamente, muestran los menores grados de floculación.

Las formulaciones (F21, F22, F26 y F27) tratadas con 0,5 y 1,0 lb de taninos dividive y comercial por barril exhibe después del envejecimiento térmico dinámico los menores grados de floculación, siendo las formulaciones (F21) y (F22) las que exhiben los menores valores de viscosidad plástica y punto cedente ante la contaminación con cemento clase B. Estos resultados se pueden atribuir en parte a la mayor disponibilidad de sustancias polifenólicas no quelatadas en el tanino dividive al no ser modificado por sales férricas. Esto hace que estos iones bivalentes adheridos a la superficie de las partículas de arcilla se unan a los grupos funcionales polifenólicos presentes en el tanino, causando que las partículas de arcilla puedan reaccionar en forma más efectiva con el tanino dividive que con el comercial. La presencia de grupos funcionales de sustancias polifenólicas no fusionados previamente con otros iones en el tanino dividive, hace que la repulsión estérica debida a

estas sustancias disueltas en el seno de los fluidos de perforación base agua, actúen con mayor facilidad en las partículas de arcilla causando un efecto repulsivo uniforme por compensación de cargas en la superficie de las mismas (Aditivos cerámicos, 2019).

En conclusión, el polvo tánico del dividive atenúa mejor que el tanino comercial, el efecto de la temperatura en la dispersión de las partículas de arcilla tal como lo muestran los menores valores de los parámetros reológicos VP, PC y esfuerzo de gel alcanzados durante el envejecimiento de las formulaciones con bentonita prehidratada, evidenciando las propiedades que evitan los efectos de la degradación térmica en la estructura de los geles. La eficiencia defloculante del dividive en los fluidos de perforación base agua, en contraste con el tanino comercial, mejora drásticamente después del envejecimiento a 350 °F alcanzando valores hasta 9,2 veces mayores con respecto al punto cedente, que es el parámetro que mejor evalúa el estado defloculado.

Los fluidos de perforación base agua contaminados con yeso o cemento y tratados con polvo tánico de dividive como agente defloculante, exhiben antes y después del envejecimiento dinámico a 150 °F, menor grado de gelatinización y mejores propiedades reológicas en comparación con el tanino comercial, acentuándose este comportamiento reológico con el envejecimiento dinámico a 350 °F. Confirmando la alta eficiencia obtenida con la suspensión arcillosa en los ensayos de laboratorio (Pérez *et al.*, 2015).

Comportamiento del potencial redox (Eh) de fluidos de perforación conteniendo los taninos dividive y comercial como aditivos defloculantes

Se realizó la medición del Eh/pH a tres (3) fluidos base: 1) contaminado progresivamente con yeso hasta alcanzar las 2,0 lb/barril de yeso, con la finalidad de elaborar la curva base, 2) contaminado con 2,0 lb de yeso/barril y tratado con cantidades sucesivas e incrementales de tanino dividive hasta 2,0 lb/barril y 3) contaminado con 2,0 lb/barril de yeso y tratado con cantidades sucesivas e incrementales de tanino comercial hasta 2,0 lb/barril.

En las Tablas N° 37, N° 38 y N° 39, se exponen los resultados de la medición de Eh/pH de los fluidos de perforación base agua en base a los siguientes criterios:

1. Formulación del fluido de perforación base contaminada con cantidades sucesivas e incrementales de yeso hasta 2,0 lb/barril (línea base).
2. Formulación del fluido de perforación base contaminado con 2,0 lb/barril de yeso y tratadas con distintas cantidades de tanino dividive hasta 2,0 lb/barril.
3. Formulación del fluido de perforación base contaminado con 2,0 lb/barril de yeso y tratadas con diferentes cantidades de tanino comercial hasta 2,0 lb/barril.

Las sustancias tánicas o polifenólicas se caracterizan por tener grupos funcionales capaces de aceptar cargas negativas, comportarse como antioxidantes, ser astringentes y precipitar las proteínas (Seguin, 1796,

Anandhi *et al.*, 2013, Gülcin *et al.*, 2010). Estas propiedades se acentúan cuando estas sustancias tánicas contienen altos porcentajes de taninos hidrosolubles (Pizzi *et al.*, 1978, Sowunmi *et al.*, 1996, Hon *et al.*, 2001). En soluciones alcalinas los grupos ROH de los taninos hidrosolubles se ionizan, solvatando los grupos OR^- y proporcionando de esta manera una mayor acidez (Peñarrieta, 2015). La acidez de los taninos en medio acuoso ácido o alcalino puede medirse y por medio del potencial oxidación-reducción (Eh). El Eh es una medida directa de los electrones en tránsito durante las reacciones de oxidación-reducción.

Por consiguiente, la pérdida de electrones se manifiesta a través del electrodo como un potencial positivo (Eh^+) y la ganancia de electrones por medio de un potencial negativo (Eh^-). Yamamoto (2008), estudió la relación electroquímica existente entre las especies oxidadas y reducidas en solución y su efecto en el grosor de la doble capa eléctrica. Por otra parte, M del Álamo *et al.* (2006), investigaron las variaciones del potencial Eh como indicativo de las reacciones de oxidación-reducción que ocurren durante el envejecimiento del vino, considerando la medición del potencial Eh como una variable útil para diferenciar el envejecimiento de los vinos en virtud de las sustancias tánicas.

Tabla N° 37. Potencial *Eh*/pH del fluido base contaminado con yeso hasta 2,0 lb/barril. (Linea base)

Concentración yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (lb/barril)	pH (Dos lecturas) (± 0,01)	Promedio pH (± 0,01)	<i>Eh</i> (mV) (Dos lecturas) (± 0,01)	Promedio <i>Eh</i> (mV) (± 0,01)
0,0	9,28	9,32	137,20	140,78
	9,35		144,35	
0,1	9,17	9,16	128,40	127,83
	9,14		127,25	
0,2	8,94	8,92	118,40	118,15
	8,90		117,89	
0,3	8,91	8,89	113,90	113,58
	8,86		113,25	
0,4	8,88	8,88	111,50	111,20
	8,88		110,89	
0,5	8,82	8,80	108,10	107,78
	8,78		107,45	
0,7	8,69	8,64	100,40	99,54
	8,58		98,67	
0,8	8,68	8,64	-98,55	-98,46
	8,60		-98,25	
0,9	8,64	8,61	-95,70	-95,25
	8,58		-94,79	
1,0	8,63	8,60	-96,90	-96,42
	8,57		-95,93	
1,25	8,56	8,53	-91,28	-91,19
	8,50		-91,10	
1,46	8,53	8,52	-90,39	-90,14
	8,50		-89,89	
1,71	8,53	8,51	-85,05	-84,98
	8,49		-84,90	
2,0	8,36	8,35	-82,60	-82,53
	8,34		-82,45	

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 38. Potencial *Eh*/pH del fluido base contaminado con yeso y tratado con tanino comercial

Concentración tanino comercial (lb/barril)	pH (Dos lecturas) ($\pm 0,01$)	Promedio pH ($\pm 0,01$)	<i>Eh</i> (mV) (Dos lecturas) ($\pm 0,01$)	Promedio <i>Eh</i> (mV) ($\pm 0,01$)
0,0	9,28	9,32	-82,60	-82,53
	9,35		-82,45	
0,1	7,87	7,87	-49,50	-49,05
	7,86		-48,60	
0,2	7,70	7,69	-42,60	-42,75
	7,68		-42,90	
0,5	7,67	7,67	-39,20	-39,90
	7,67		-40,60	
0,7	7,62	7,62	-32,60	-35,00
	7,62		-37,40	
1,0	7,49	7,49	-26,00	-26,75
	7,49		-27,50	
1,2	7,42	7,42	-26,30	-26,40
	7,42		-26,50	
1,5	7,77	7,78	-39,60	-41,50
	7,78		-43,40	
1,7	7,63	7,66	-44,80	-44,45
	7,68		-44,10	
2,0	7,75	7,75	-42,40	-41,80
	7,75		-41,20	

Fuente. Elaboración propia.

Conforme con los resultados, el tanino dividive tiende a mejorar la eficiencia defloculante con el envejecimiento térmico del fluido de perforación. El envejecimiento térmico permite a las sustancias inorgánicas y orgánicas solubles en medio acuoso incrementar la tasa de dispersión y solubilización,

de modo que al tener el dividive un alto porcentaje de taninos hidrosolubles (64%) habrá una mayor participación de grupos fenólicos hidrolizados para neutralización de las cargas y promover la separación de las partículas de arcillas. La disminución más acentuada del pH en las formulaciones de los fluidos tratadas con tanino dividive después del envejecimiento, confirma la presencia de sustancias ácidas solubles aportantes de iones hidronio (H_3O^+) provenientes primordialmente de los taninos hidrosolubles.

Tabla N° 39. Potencial *Eh*/pH del fluido base contaminado con yeso y tratado con polvo tánico de dividive

Concentración tanino dividive (lb/barril)	pH (Dos lecturas) ($\pm 0,01$)	Promedio pH ($\pm 0,01$)	<i>Eh</i> (mV) (Dos lecturas) ($\pm 0,01$)	Promedio <i>Eh</i> (mV) ($\pm 0,01$)
0,0	9,28	9,32	-82,60	-82,53
	9,35		-82,45	
0,1	7,58	7,59	-35,00	-34,45
	7,59		-33,90	
0,2	7,34	7,35	-19,20	-18,70
	7,36		-18,20	
0,5	7,20	7,21	-11,10	-11,20
	7,21		-11,30	
0,7	7,09	7,09	-5,30	-4,85
	7,08		-4,40	
1,0	6,90	6,91	4,00	3,90
	6,92		3,80	
1,2	6,96	6,96	1,90	2,00
	6,96		2,10	
1,5	6,88	6,89	5,80	5,80
	6,90		5,80	
1,7	6,87	6,86	9,50	8,75
	6,85		8,00	
2,0	6,75	6,77	12,10	11,93
	6,78		11,75	

Fuente. Elaboración propia.

Se muestra en el Gráfico N° 85, el comportamiento del fluido base contaminado con yeso hasta 2,0 lb/barril por medio de la medición del potencial Eh . La etapa inicial de la curva muestra el estado de asociación inicial de las partículas de arcilla en el seno del fluido base, sin yeso y se ubica gráficamente extremo superior derecho de la curva, con un Eh promedio igual a +140,78 mV, indicando el estado dispersado o “defloculado” del fluido base, se aprecia que al incrementar la dosis de yeso (véase Tabla N° 38), el fluido se va alejando de este estado dispersado hacia un estado floculado que pasa por un punto de inflexión de carga cero hacia valores de Eh negativos, donde el fluido no fluye motivado a la formación de flóculos arcillosos altamente agrupados, constituyendo el estado floculado del fluido base. Gráficamente se ubica en el extremo inferior izquierdo de la curva potenciometrica, con un Eh promedio igual a -82,53 mV.

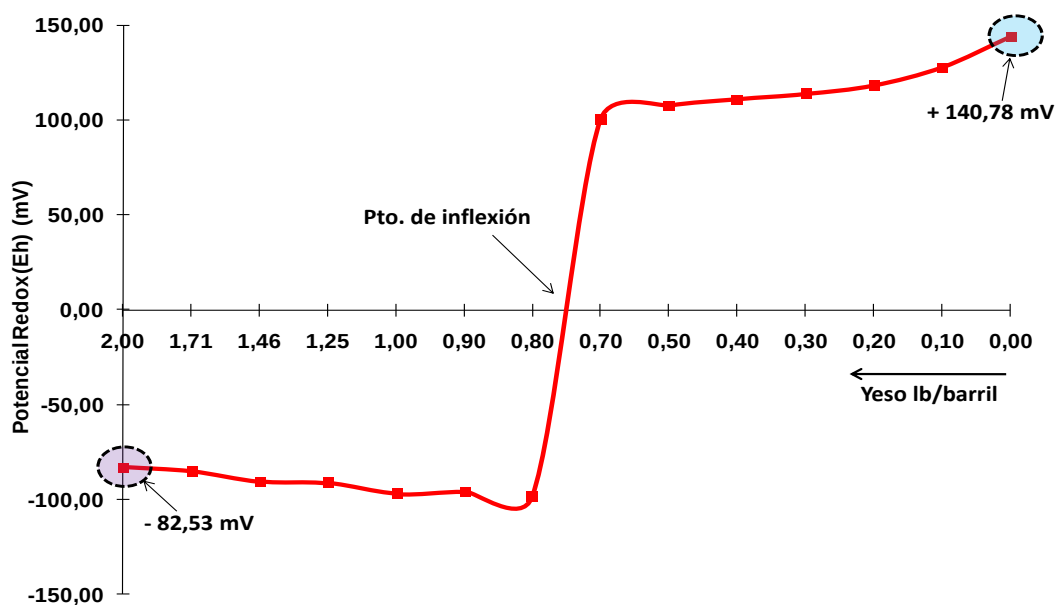


Gráfico N° 85. Comportamiento del fluido base contaminado con yeso hasta 2,0 lb/barril por medio de la medición del potencial Eh .

Fuente. Elaboración propia.

Al encontrarse el estado floculado del fluido base con yeso a potenciales Eh negativos, es indicativo que el fluido se encuentra en un ambiente reductor. En otras palabras, para que el fluido pueda alcanzar un estado defloculado debe pasar de un ambiente reductor a uno más oxidante, con potenciales Eh positivos o menos negativos. Este ambiente más oxidante se puede alcanzar utilizando aditivos defloculantes que actúen en la superficie de las partículas de arcilla cargadas negativamente, como lo hacen los lignosulfonatos y los taninos.

Se exhibe en el Gráfico N° 86, el comportamiento del fluido base contaminado con yeso y tratado con tanino comercial por medio de la medición del potencial Eh . La etapa inicial de la curva, representa el estado de asociación inicial de las partículas de arcilla, estado floculado, en el seno del fluido base que contiene yeso y se localiza gráficamente a la izquierda y en el extremo inferior de la curva, con un Eh promedio igual a - 82,53 mV. En este estado inicial, se va agregando el tanino comercial sucesivo e incrementalmente al fluido (véase Tabla 38) hasta alcanzar el potencial Eh más positivo o menos negativo en la curva potenciométrica, dado por el Eh igual a -26,40 mV con una concentración de tanino comercial de 1,2 lb/barril.

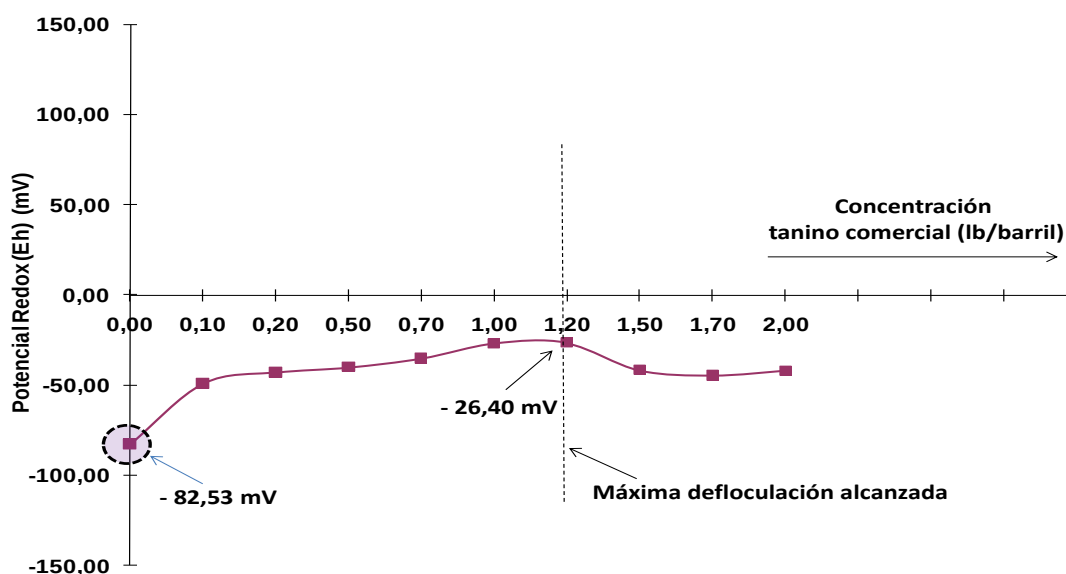


Gráfico N° 86. Comportamiento del fluido base contaminado con yeso y tratado con tanino comercial por medio de la medición del potencial *Eh*. Fuente. Elaboración propia.

Se ilustra en el Gráfico N° 87, el comportamiento del fluido base contaminado con yeso y tratado con tanino dividive por medio de la medición del potencial *Eh*. La etapa inicial de la curva, constituye el estado de asociación inicial de las partículas de arcilla, estado floculado, en el seno del fluido base que contiene yeso y se localiza gráficamente a la izquierda y en el extremo inferior de la curva, con un *Eh* promedio igual a - 82,53 mV. En este estado inicial, se va agregando el tanino dividive sucesivo e incrementalmente al fluido (véase Tabla N° 39) hasta alcanzar el potencial *Eh* más positivo o menos negativo en la curva potenciometrica. Como puede observarse el tanino dividive alcanzó valores positivos de *Eh* a partir de una concentración de 1,0 lb/barril, alcanzado la máxima defloculación a un potencial *Eh* igual a + 11,93 mV.

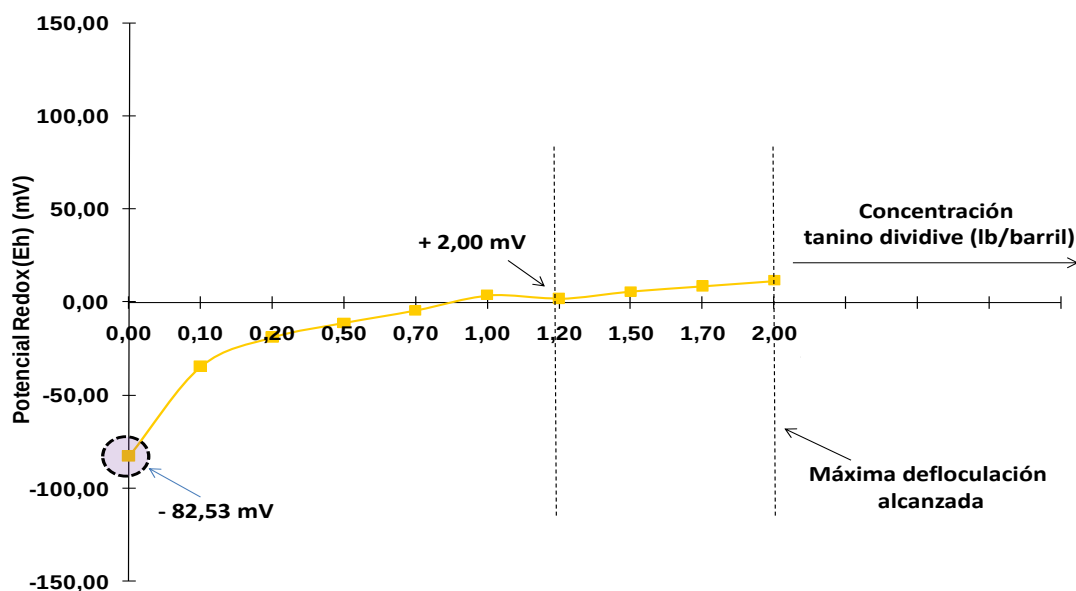


Gráfico N° 87. Comportamiento del fluido base contaminado con yeso y tratado con tanino dividive por medio de la medición del potencial *Eh*. Fuente. Elaboración propia.

Como puede observarse en las curvas potenciometricas de ambos taninos, el estado menos floculado se halla potencialmente muy alejado del estado defloculado "estado dispersado" del fluido base sin contaminación. Por consiguiente, no es necesario anular todas las cargas atractivas en el seno del fluido para conseguir que el fluido fluya desde la profundidad del hoyo de perforación hacia la superficie. El acondicionamiento final del fluido para llevarlo a su estado dispersado inicial, se realizará por tratamientos físicos y químicos estandarizados. El comportamiento potenciometrico de ambos taninos es similar. No obstante, el tanino dividive se manifiesta a través de potenciales *Eh* negativos y positivos, a diferencia del tanino comercial que sólo exhibe potenciales *Eh* negativos. Esta característica le permite al tanino dividive ser más eficiente al reaccionar con la densidad de carga atractiva

existente en un determinado instante en el seno del fluido. Se muestra en el Gráfico N° 88, la superposición gráfica de los potenciales de ambos taninos en la misma escala potenciométrica para visualizar mejor los dos comportamientos.

En conclusión, el tanino dividive actúa como defloculante a través de potenciales Eh^- y Eh^+ (negativos y positivos), a diferencia del tanino comercial (tanino modificado) que trabaja sólo a potenciales Eh^- (negativos).

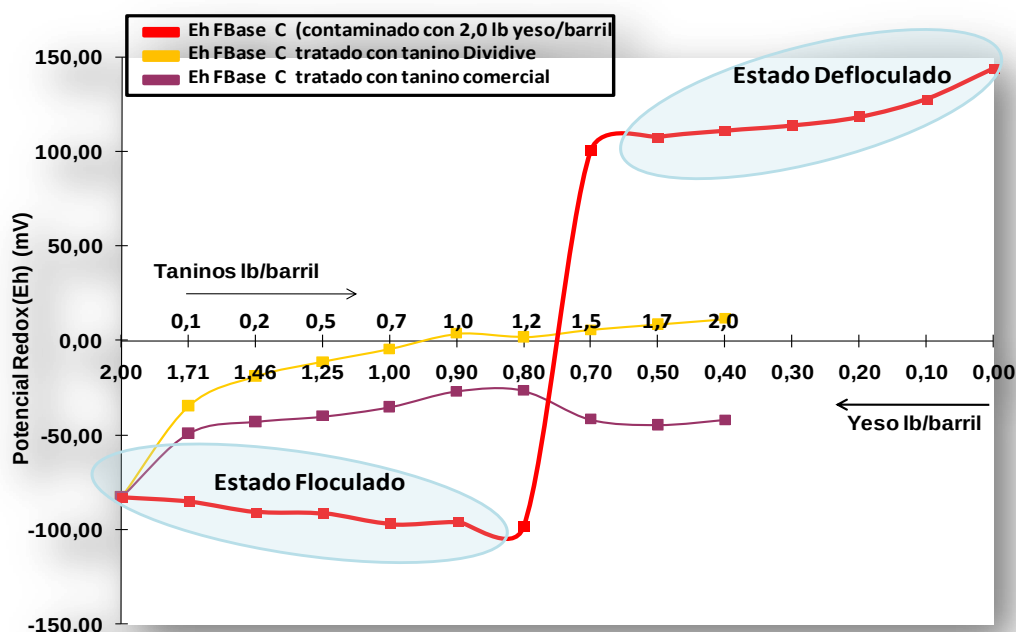


Gráfico N° 88. Comportamiento del fluido base contaminada con yeso y tratado con taninos dividive y comercial respectivamente, monitoreado por medio de la medición del potencial Eh . Fuente. Elaboración propia.

Evaluación de la capacidad antioxidante (secuestrante de oxígeno) del polvo tánico de dividive

De acuerdo con la clasificación antioxidante, el polvo tánico de dividive y el ácido gálico, pertenecen al mismo grupo, es decir a los ácidos fenólicos, específicamente al sub-grupo de los ácidos hidroxibenzoicos, por su alto contenido en taninos hidrosolubles (elagitaninos y galotaninos) (Okuda, 1995, Chung, 1998, Nakagawa *et al.*, 1999, Khanbabaee *et al.*, 2001, Edelman *et al.*, 2002, Pérez *et al.*, 2017).

Los elagitaninos exhiben una elevada reactividad y astringencia entre los taninos hidrosolubles (Michel *et al.*, 2011), la cual se ve reflejada en la rapidez con que reacciona con el oxígeno molecular (O_2) frente a grupos de taninos enológicamente diferentes. La tasa de consumo de oxígeno de los taninos hidrosolubles tienen una cinética de segundo orden, que depende de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, el tipo de taninos y a la temperatura (Pascual *et al.*, 2017). El polvo tánico de dividive tiene un alto porcentaje de taninos hidrosolubles (Pérez *et al.*, 2017) siendo los más representativos los elagitaninos (Edlmann *et al.*, 2002, Fernández *et al.*, 2007), por ende se infiere que posea una elevada reactividad frente al oxígeno disuelto.

La estimación de la capacidad antioxidante del polvo de taninos dividive (fracción soluble en agua) y su evaluación como o secuestrante de oxígeno en fluidos de perforación base agua poliméricos calinos se realizaron a través de la implementación de dos metodologías.

Metodología para la estimación de la capacidad antioxidante del polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua

Se empleó método validado de la capacidad de secuestro de oxígeno y radicales, usando el permanganato de potasio (KMnO_4) como sustancia pro-oxidante, como alternativa a los ensayos DPPH y ORAC (Amponsah *et al.*, 2016). Se utilizó un ácido tánico p.a marca Merck, como estándar antioxidante.

- Preparación de la solución oxidante: se pesa 0,02 g KMnO_4 p.a y se prepara una solución de 200 $\mu\text{g/mL}$ de KMnO_4 con solución tamponada de fosfato a pH 9. Luego, a partir de esta solución madre se prepara una solución diluida de 80 $\mu\text{g/mL}$ KMnO_4 igualmente tamponada a pH 9.
- Preparación de la solución estándar: se pesa 0,1 g de ácido tánico p.a y se prepara una solución madre de 1.000 $\mu\text{g/mL}$ de ácido tánico. Luego, se preparan las soluciones estándares diluidos de ácido tánico de: 6,25 $\mu\text{g/mL}$; 15 $\mu\text{g/mL}$; 25 $\mu\text{g/mL}$; 45 $\mu\text{g/mL}$; 65 $\mu\text{g/mL}$; 85 $\mu\text{g/mL}$; 105 $\mu\text{g/mL}$; 130 $\mu\text{g/mL}$; 160 $\mu\text{g/mL}$ y 200 $\mu\text{g/mL}$.
- Medición espectrofotométrica UV-Visible y elaboración de la curva estándar: en vial de 10 mL se coloca 1,0 mL de estándar de concentración 6,25 $\mu\text{g/mL}$ de ácido tánico más 3,0 mL de solución de 80 $\mu\text{g/mL}$ de KMnO_4 , luego en otro vial de 10 mL, 1,0 mL de estándar de concentración de 15 $\mu\text{g/mL}$ de ácido tánico más 3,0 mL de solución de 80 ppm de KMnO_4 , hasta completar la preparación de la serie de soluciones estándares. El tiempo de reacción-estabilización en los viales es de 30 minutos a temperatura ambiente de 25 °C. Trascurrido el tiempo de reacción, se trasvasa por separado cada solución decolorada y la solución

control de 80 $\mu\text{g/mL}$ de KMnO_4 a cubetas de cuarzo de 10 mm de paso de luz. Se mide la absorbancia a la longitud de onda (λ) de 525 nm.

- Medición espectrofotométrica UV-Visible de la muestra: se pesa 0,1 g de polvo de tanino dividive tamizado a 200 mesh. Se prepara una solución madre de 1.000 $\mu\text{g/mL}$ de tanino dividive. Luego, esta solución madre es filtrada con filtro jeringa de 0,45 μ . Posteriormente, se preparan las soluciones estándares diluidos de muestra de tanino dividive en concentraciones teóricas similares a los estándares de ácido tánico: 6,25 $\mu\text{g/mL}$; 15 $\mu\text{g/mL}$; 25 $\mu\text{g/mL}$; 45 $\mu\text{g/mL}$; 65 $\mu\text{g/mL}$; 85 $\mu\text{g/mL}$; 105 $\mu\text{g/mL}$; 130 $\mu\text{g/mL}$; 160 $\mu\text{g/mL}$ y 200 $\mu\text{g/mL}$. En un vial de 10 mL se coloca 1,0 mL de muestra de concentración 6,25 $\mu\text{g/mL}$ de tanino dividive más 3,0 mL de solución de 80 $\mu\text{g/mL}$ de KMnO_4 , luego en otro vial de 10 mL, 1,0 mL de muestra de concentración de 15 $\mu\text{g/mL}$ de tanino dividive más 3,0 mL de solución de 80 $\mu\text{g/mL}$ de KMnO_4 , hasta completar la serie de las soluciones de la muestra. El tiempo de reacción-estabilización de la decoloración en los viales es de 30 minutos a temperatura ambiente de 25 °C. Transcurrido el tiempo de reacción, se trasvasa por separado cada solución decolorada y la solución control de 80 $\mu\text{g/mL}$ de KMnO_4 a cubetas de cuarzo de 10 mm de paso de luz. Se mide la absorbancia a la longitud de onda (λ) de 525 nm (Gráfico N° 89).

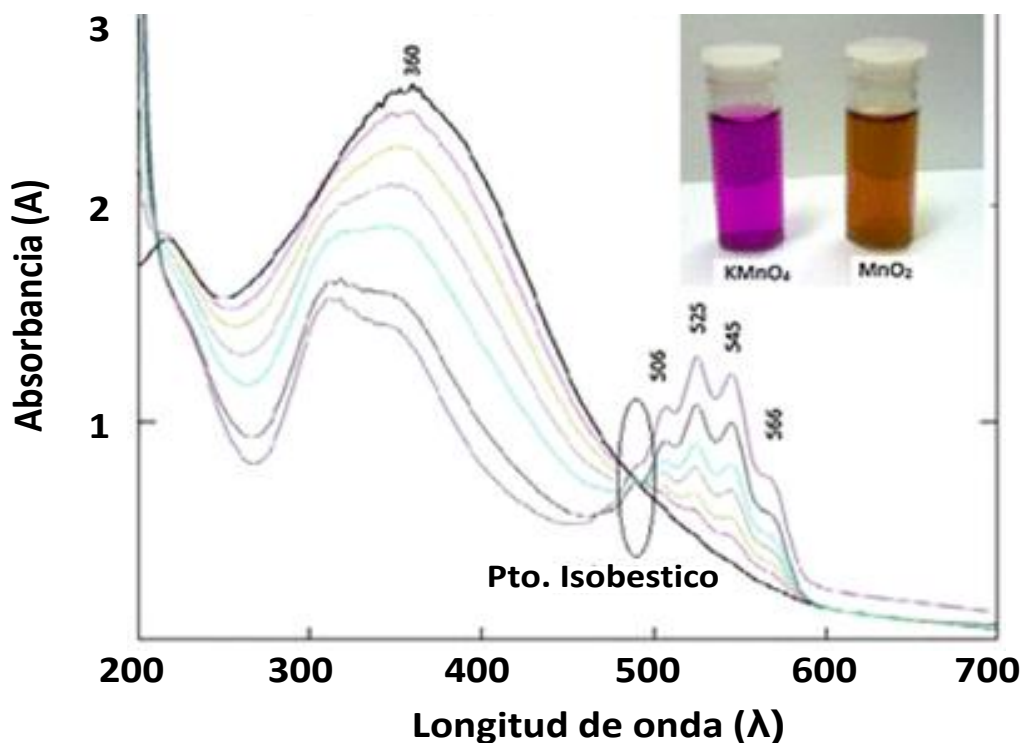


Gráfico N° 89. Espectro UV-Visible de una solución de concentración fija de KMnO_4 a una $\lambda = 525 \text{ nm}$, variando la cantidad de sulfito de sodio como sustancia reductora. Fuente. Jaganyi *et al.* (2013).

Metodología para la evaluación del polvo de tánico dividive como antioxidante (secuestrante de oxígeno) en fluidos de perforación base agua

En esta etapa, se determina el desempeño del polvo tánico de dividive como secuestrante de oxígeno o antioxidante en un fluido de perforación base agua polimérico calino. Este tipo de fluido es empleado en operaciones donde se van a ejercer esfuerzos de alto corte. Los efectos del oxígeno disuelto y el estrés térmico en los fluidos, se puede monitorear siguiendo la degradación

térmica, oxidativa-reductiva del biopolímero en el seno del fluido por medio de la pérdida de los valores de diseño de las propiedades reológicas (lecturas reológicas a distintas velocidades, viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel) del fluido a distintas temperaturas, a saber a 200 °F, 250 °F y 300 °F y asumiendo que el único aditivo con la función primaria de proporcionar viscosidad sea el biopolímero (Villada *et al.*, 2017, Ismaili *et al.*, 2020).

Para la determinación del desempeño reológico de los fluidos de perforación, se formularon fluidos con dos antioxidantes comerciales a modo de comparación con el polvo de taninos dividive, como sulfito de sodio y formiato de potasio.

Preparación del fluido de perforación base agua polimérico calino

Siguiendo la norma API 13I (1997), se formuló un barril equivalente de fluido de perforación (350 mL en el laboratorio). Se define que un (1) g de cualquier sustancia al adicionarse al fluido en el laboratorio, es equivalente a una (1) libra de sustancia por barril en campo.

Para la evaluación del polvo tánico de dividive como aditivo antioxidante (secuestrante de oxígeno), se prepararon 12 fluidos de perforación base agua por triplicado y a tres distintas temperaturas de envejecimiento dinámico (200 °F, 250 °F y 300 °F). Los fluidos fueron formulados de la misma manera a los usados en las operaciones de campo. El sulfito de sodio y el formiato de potasio, son sustancias muy utilizadas en los fluidos de perforación base agua (Watson *et al.*, 1977, Oswald *et al.*, 2006) y normalmente utilizan concentraciones máximas de 2 lb/barril. (Tablas N° 40, N° 41 y N° 42).

Tabla N° 40. Formulaciones de los fluidos de perforación poliméricos calinos con sulfito de sodio

Componentes	UN	FBase	FS
Agua	mL	319,2	319,2
Pac-LV	lb	3,0	3,0
Cal hidratada	lb	3,0	3,0
Goma xantano	lb	3,0	3,0
Sulfito sodio (S)	lb	0	2,0
Barita (D _L =10 lb/gal) pH 9,5	lb	86,84	86,84

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 41. Formulaciones de los fluidos de perforación poliméricos calinos con formiato de pota

Componentes	UN	FBase	FFK
Agua	mL	319,2	319,2
Pac-LV	lb	3,0	3,0
Cal hidratada	lb	3,0	3,0
Goma xantano	lb	3,0	3,0
Formiato potasio (FK)	lb	0	2,0
Barita (D _L =10 lb/gal) pH 9,5	lb	86,84	86,84

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 42. Formulaciones de los fluidos de perforación poliméricos calinos con polvo de tanino dividive (fracción soluble en agua)

Componentes	UN	FBase	F3D	F4D
Agua	mL	319,2	319,2	319,2
Pac-LV	lb	3,0	3,0	3,0
Cal hidratada	lb	3,0	3,0	3,0
Goma xantano	lb	3,0	3,0	3,0
Tanino dividive	lb	0	2,0	3,0
Barita (D _L =10 lb/gal) pH 9,5	lb	86,84	86,84	86,84

Fuente. Elaboración propia.

Estimación de la capacidad antioxidante del polvo tánico de dividive en la fracción soluble en agua

Los índices EC₅₀ del polvo de tanino dividive en su fracción soluble en agua y estándar de ácido tánico, fueron de 184,40 ± 2,15 µg/mL (EC₅₀ 46,10 µg/mL en solución diluida) y 184,90 ± 2,15 µg/mL (EC₅₀ 46,23 µg/mL en solución diluida) con factores de dilución de 4, respectivamente. Amponsah *et al.* (2016) reportaron un índice EC₅₀ para el ácido tánico por el mismo método de KMnO₄ de 50,67 µg/mL para la solución diluida y 202,68 µg/mL para la solución concentrada. Anandhi *et al.* (2013), determinaron los índices EC₅₀ del dividive (*Caesalpinia coriaria*) por los métodos DPPH y FRAP para los extractos obtenidos del fruto con cuatro (4) distintos solventes. Los valores EC₅₀/DPPH extractos tánicos del fruto dividive fueron: 70,50 µg/mL (acetona), 120,00 µg/mL (acetato de etilo), 122,21 µg/mL (agua) y 150,55 µg/mL

(etanol). Con el método FRAP, los índices EC_{50} fueron 115,35 $\mu\text{g/mL}$ (acetona), 162,50 $\mu\text{g/mL}$ (acetato de etilo), 175,55 $\mu\text{g/mL}$ (agua) y 197,51 $\mu\text{g/mL}$ (etanol).

Cabe mencionar que la muestra analizada de polvo tánico de dividive, es obtenida por separación mecánica o manual del fruto de dividive, no se emplea solvente alguno, descartándose la fibra y del pericarpio, los cuales contienen también sustancias fitoquímicas. Por su parte, el polvo de tanino dividive no contiene algunas de las sustancias fitoquímicas polares y no polares contenidas en el fruto completo, capaces de ser solubilizadas por los solventes (Zhao, 2006). A este respecto, inferimos que el valor de EC_{50} para el polvo tanino dividive hallado debería ser inferior comparativamente a los valores EC_{50} medidos en los extractos etanólicos, sólo el EC_{50} (etanol) por el método FRAP es mayor. La capacidad (ARP) y eficiencia (AE) antioxidante del polvo de tanino dividive en su fracción soluble en agua, con un tiempo de reacción-estabilización de 30 minutos de las soluciones antioxidantes diluidas, fueron estimadas en 2,17% y $0,72 \times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{min}/\mu\text{g}$ respectivamente. Esta capacidad antioxidante del polvo tánico de divide es consistente con los resultados reportados por Barbehenn *et al.* (2006), indicando que los taninos elágicos muestran mayor eficiencia en los procesos oxidativos para la defensa de la planta que los taninos condensados, pasando rápidamente a quinonas, comportándose como antioxidantes.

Se exhibe en los Gráficos N° 90 y N° 91, los efectos de inhibición de KMnO_4 y el índice EC_{50} para el estándar ácido tánico.

Ahmad (2014) propone un mecanismo redox para el ácido tánico, por medio de la oxidación de los grupos fenólicos (polifenoles) que conforman al ácido tánico, a benzoquinonas, liberando los electrones requeridos para la reducción de los iones metálicos de la sal. El polvo tánico se divide en su fracción soluble está compuesto mayoritariamente por elagitaninos, que son también polifenoles y precursores del ácido elágico, por ende pudiera seguir un mecanismo de reacción similar (véase Gráfico N° 92).

En el orden de las ideas anteriores, Rubio *et al.* (2014), propusieron un mecanismo de reacción para la oxidación del fenol por sustancias oxidantes en medio ácido y básico la formación del radical dihidroxilodihexadieno, un intermedio inestable que elimina agua para estabilizarse, generando radicales fenoxílicos que conducen principalmente a la formación hidroquinona y catecol, si las condiciones oxidantes persisten, se forma ácido oxálico y finalmente CO_2 y H_2O (Gráfico N° 92)

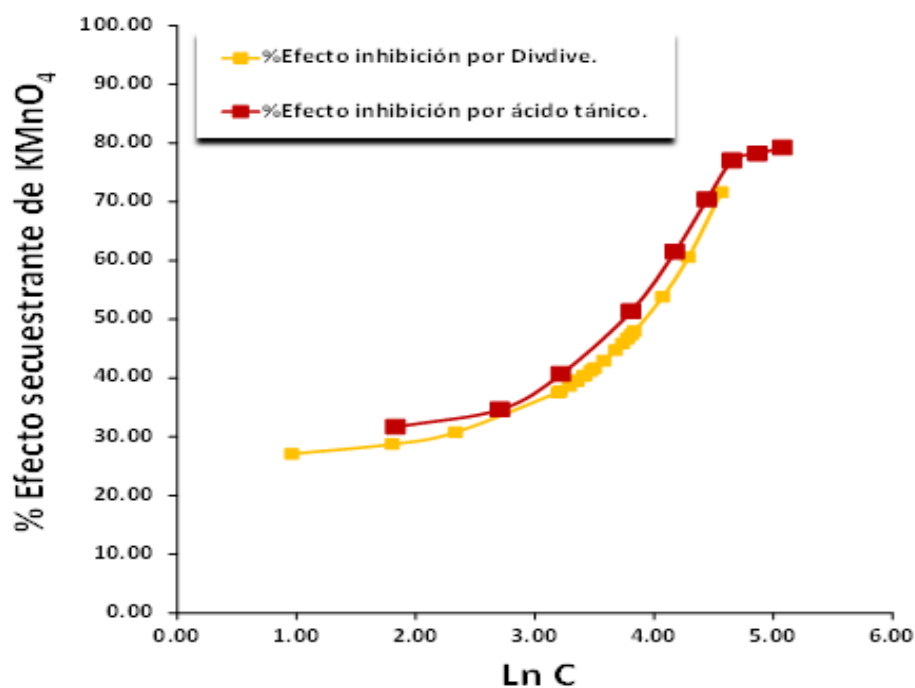


Gráfico N° 90. Proporción de efecto secuestrante o inhibición de KMnO_4 por el ácido tánico y el polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua. Fuente. Elaboración propia.

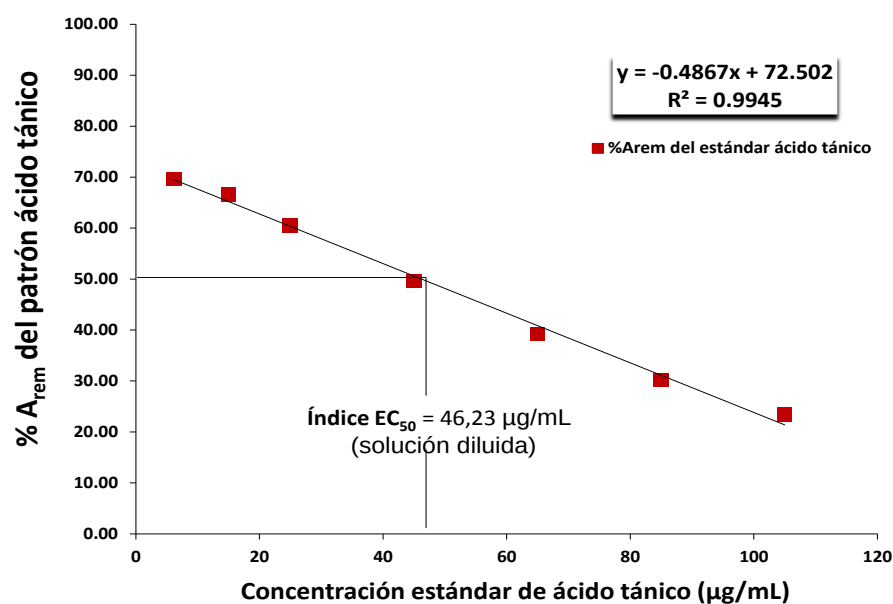
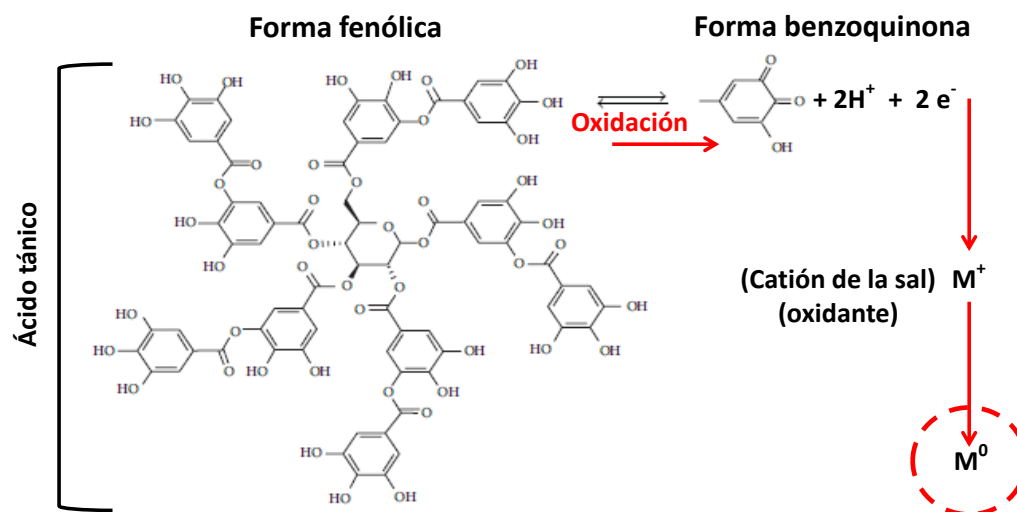


Gráfico N° 91. Índice EC_{50} estimado para el estándar de ácido tánico.
Fuente. Elaboración propia.



En el mismo sentido, Rubio *et al.* (2014) propusieron un mecanismo de reacción para la oxidación del fenol por sustancias oxidantes en medio ácido y básico la formación del radical dihidroxilodihexadieno, un intermedio inestable que elimina agua para estabilizarse, generando radicales fenoxílicos que conducen principalmente a la formación hidroquinona y catecol, si las condiciones oxidantes persisten, se forma ácido oxálico y finalmente CO₂ y H₂O (Gráfico 93).

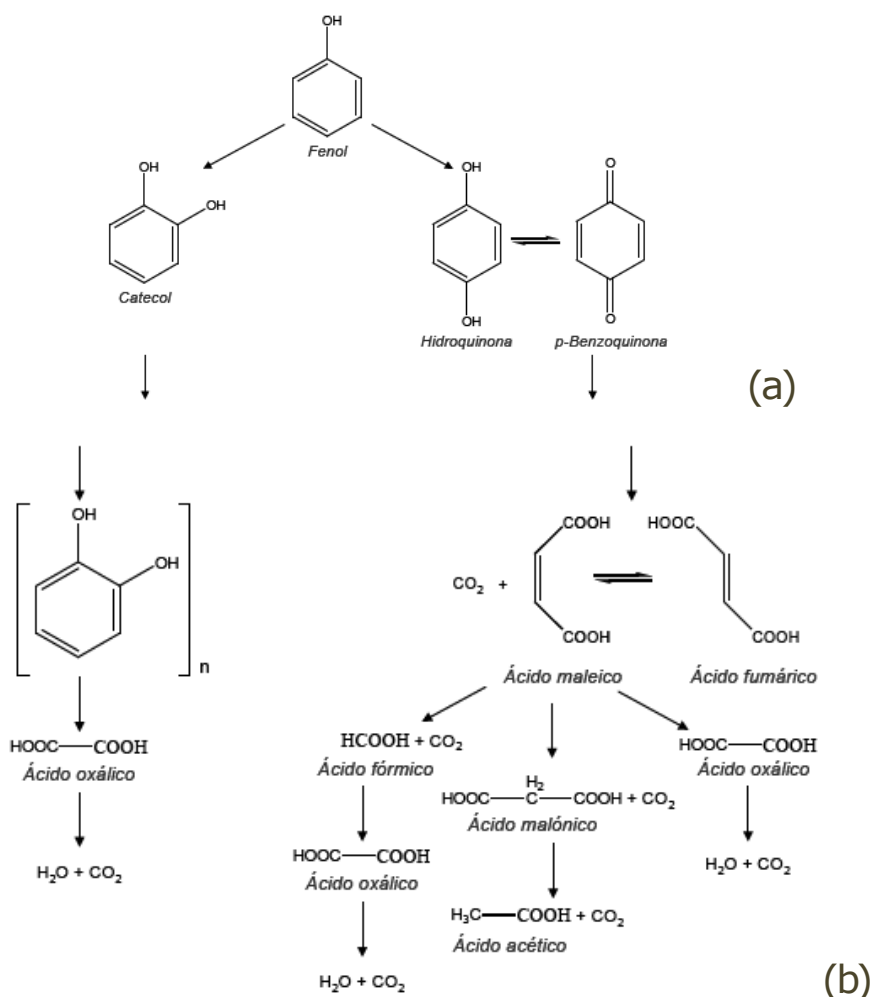


Gráfico N° 93. Mecanismo de reacción (a) y (b) propuestos para la oxidación del fenol. Fuente. Rubio *et al.* (2014).

Evaluación del polvo tánico de dividive como secuestrante de oxígeno en fluidos de perforación base agua poliméricos calinos

Se presenta en la Tabla N° 43, los resultados promedios de las lecturas reológicas de los fluidos de perforación después del envejecimiento dinámico por 16 horas a tres distintas temperaturas. Estas mediciones permiten observar el efecto antioxidante de los aditivos con sus distintas eficacias en los fluidos. Está suficientemente demostrada la relación directa que hay entre la viscosidad relativa y la concentración de goma xantano en las soluciones acuosas y el rol de las especies de oxígeno reactivas en la degradación y sus mecanismos de los polisacáridos (Lambert *et al.*, 1985). En atención a lo anterior, enfocaremos la evaluación únicamente en la capacidad de los aditivos de ofrecer protección antioxidante.

En el Gráfico N° 94, se ilustra el desempeño reológico del fluido de perforación que contiene 2 lb/barril de sulfito de sodio a una temperatura de envejecimiento de 200 °F x 16 horas. Una temperatura de envejecimiento de 200 °F se puede considerar baja para este tipo de fluido de perforación, pero no para la goma xantano como polímero sensor de la evolución de la degradación térmica del fluido y basado en la estabilidad térmica de la misma, que va desde 158 °F (70 °C) hasta 258 °F (120 °C), es adecuada para los fines de la evaluación.

Tabla N° 43. Pérdida porcentual de las lecturas reológicas de los fluidos de perforación con distintos antioxidantes en función de la temperatura de envejecimiento

Temperatura Envejecimiento (°F)	Aditivos antioxidantes			
	Sulfito (2 lb)	Formiato (2 lb)	Tanino dividive (2 lb)	Tanino dividive (3 lb)
	% Pérdida de lecturas reológicas (Evaluación por triplicado)			
	(%)	(%)	(%)	(%)
200	31	41	13	6
250	50	57	33	18
300	71	79	41	40

Fuente. Elaboración propia.

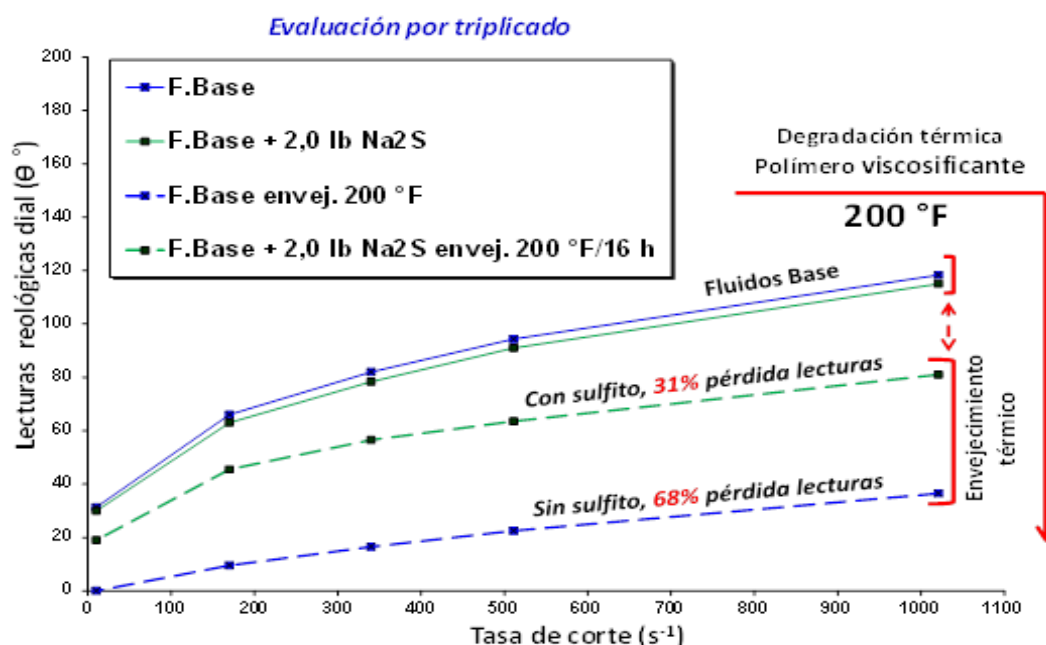


Gráfico N° 94. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con sulfito de sodio, después de envejecimiento dinámico a 200 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Se puede observar en el Gráfico N° 94, como el fluido base con sulfito de sodio, experimenta una pérdida de los valores reológicos iniciales del 31%. En cambio, el fluido formulado sin sulfito de sodio, disminuyó los valores reológicos iniciales en un 68%. Cabe resaltar que el sulfito de sodio logró un efecto antioxidante en el fluido base evitando una disminución de los valores de las lecturas reológicas iniciales de 37%, con una conservación de las lecturas reológicas respecto al fluido envejecido del 54,4%. En las operaciones de perforación un fluido de perforación no recircula por el sistema a temperatura constante, más bien está constantemente expuesto a los esfuerzos de corte, por ende la pérdida de las lecturas reológicas podría ser mayor, por la cizalla en el fluido y sus componentes poliméricos (Skalle, 2013).

En el Gráfico N° 95, se muestra el desempeño reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de formiato de potasio a la misma temperatura de envejecimiento.

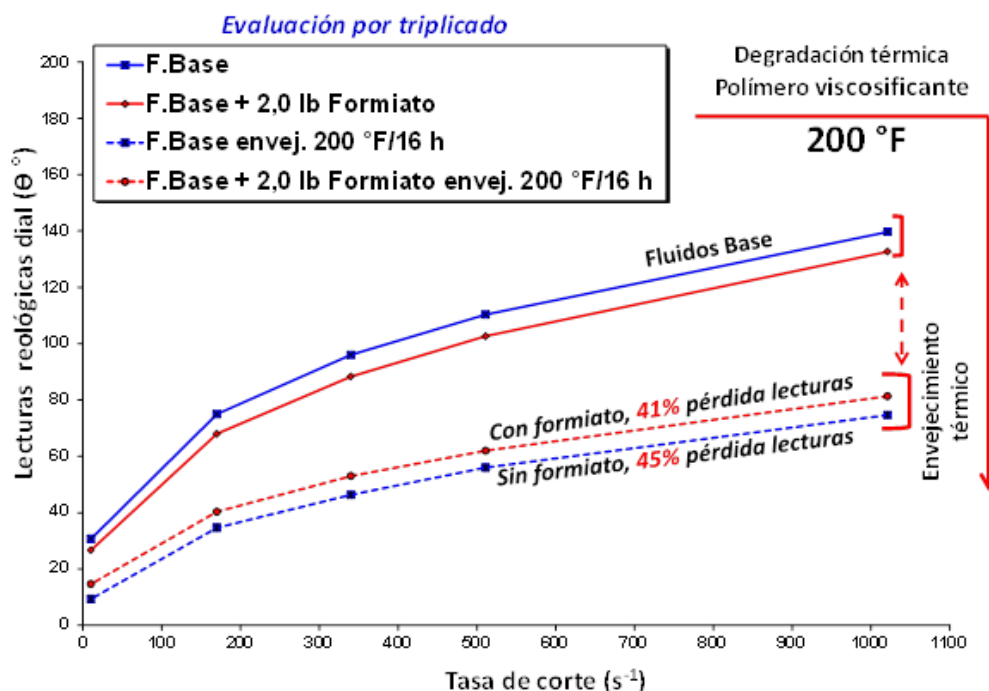


Gráfico N° 95. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con formiato de potasio, después de envejecimiento dinámico a 200 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Con el formiato de potasio, el decrecimiento de los valores reológicos iniciales alcanzo el 41%. En cambio, el fluido sin formiato de potasio, experimentó una pérdida mayor de los valores reológicos iniciales. Observándose un efecto antioxidante menos pronunciado comparativamente con el fluido con sulfito de sodio a la misma temperatura de envejecimiento.

Las sales de formiatos son utilizadas en salmueras con alta concentración ($\geq 20\%$), para incrementar la temperatura de transición de fusión (T_m) y la estabilidad térmica de la goma xantano (Khouryieh *et al.*, 2007, y Cabot *et al.*, 2015).

Se expone en el Gráfico N° 96, el desempeño reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de tanino dividive en su fracción soluble en agua a la temperatura de envejecimiento de 200 °F x 16 horas.

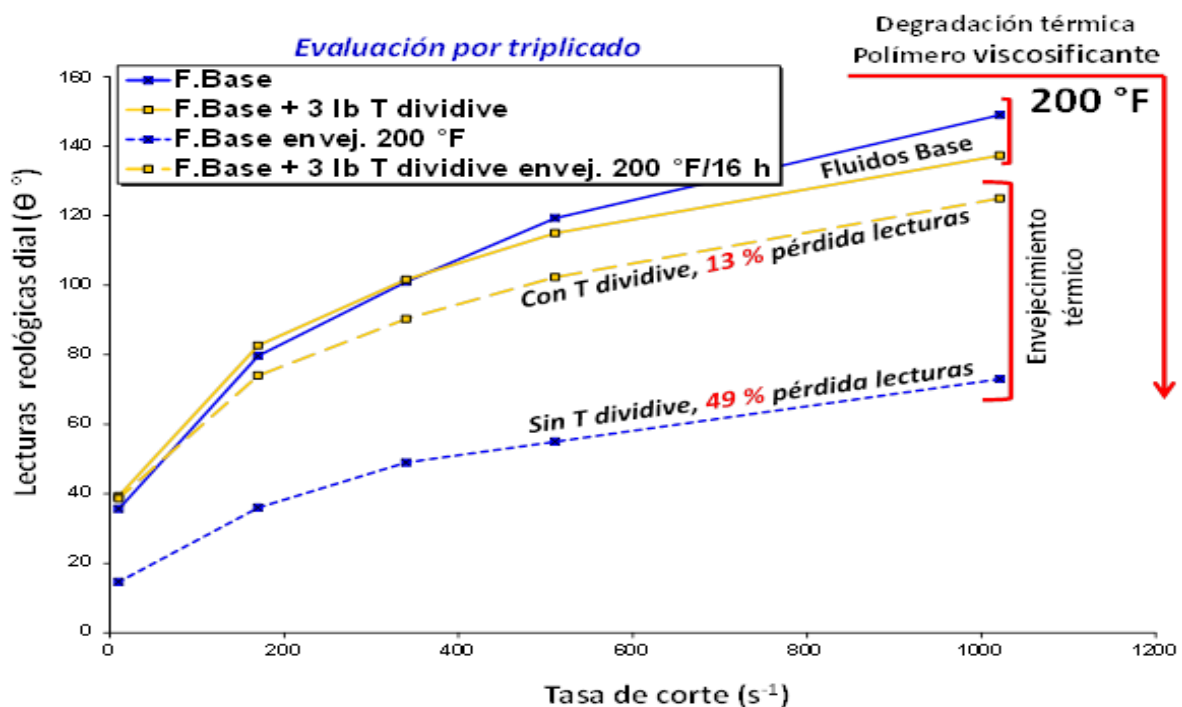


Gráfico N° 96. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con tanino dividive en su fracción soluble, después de envejecimiento dinámico a 200 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Como se aprecia en la gráfica de el Gráfico N° 96, el fluido base con tanino dividive, solo experimenta una pérdida de los valores reológicos iniciales del 13%. Comparativamente menores a las pérdidas alcanzadas por los fluidos con sulfito y formiato respectivamente. El polvo tánico de dividive

logró evitar una pérdida adicional de los valores de las lecturas reológicas iniciales en un 36%, mostrando una retención de las lecturas reológicas del fluido envejecido del 73,5%.

La estabilidad de las lecturas reológicas de los fluidos de perforación después del envejecimiento dinámico a 200 °F x 16 horas, mostró el siguiente orden relativo: tanino dividive > sulfito de sodio > formiato de potasio.

En el Gráfico N° 97, se exhibe el desempeño reológico del fluido de perforación que contiene 2 lb/barril de sulfito de sodio a una temperatura de envejecimiento de 250 °F x 16 horas.

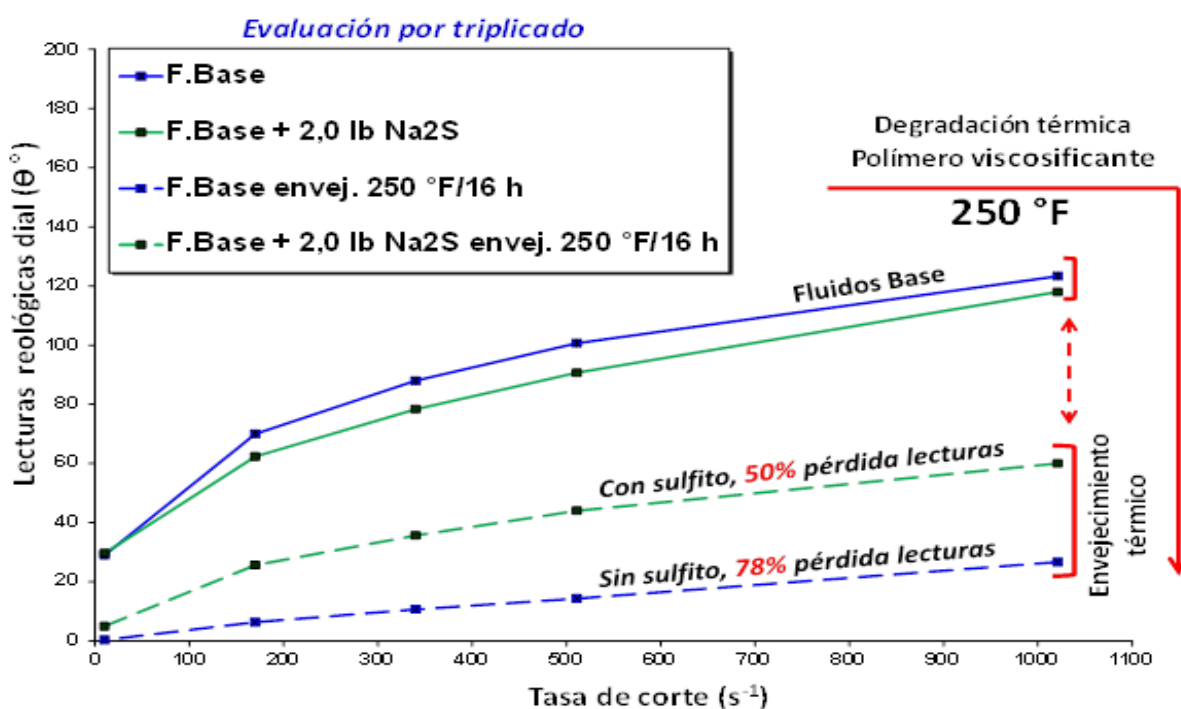


Gráfico N° 97. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con sulfito de sodio, después de envejecimiento dinámico a 250 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

A 250 °F los fluidos base sin y con sulfito de sodio, muestran una pérdida de los valores reológicos iniciales del 78% y 50% respectivamente. El fluido con sulfito de sodio, logró retener los valores de las lecturas reológicas iniciales en un 28% adicional comparativamente con fluido base sin sulfito de sodio después del envejecimiento térmico. Contribuyendo a la estabilidad térmica relativa del fluido base después del envejecimiento en un 35,9%.

En el Gráfico N° 98, se muestra el comportamiento reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de formiato de potasio después del envejecimiento dinámico a 250 °F por 16 horas.

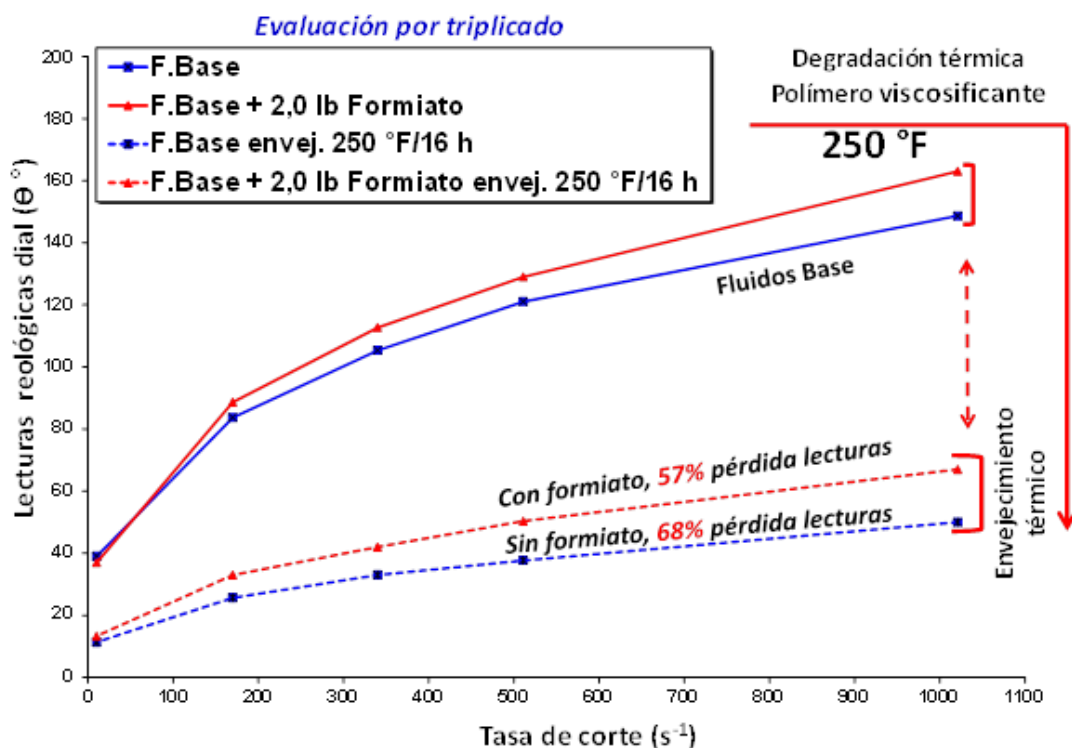


Gráfico N° 98. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con formiato de potasio, después del envejecimiento dinámico a 250 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Como lo muestra el Gráfico N° 98, los fluidos base sin y con formiato de potasio, tuvieron a 250 °F una pérdida de los valores de las lecturas reológicas iniciales mayor al 50%. La adición de formiato de potasio contribuyó a la estabilidad térmica relativa en un 16,2%.

Se exhibe en el Gráfico N° 99, el comportamiento reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de tanino dividive en su fracción soluble en agua, a una temperatura de envejecimiento de 250 °F x 16 horas. Como se observa en la gráfica, al incrementar la temperatura de envejecimiento dinámico a 250 °F, se acentúa el efecto antioxidante del polvo tánico de dividive, exhibiendo una pérdida entre las lecturas de los valores reológicos iniciales y después del envejecimiento del 33%. De modo similar se comportó en su evaluación como defloculante. Tuvo una estabilidad relativa de las lecturas reológicas con respecto al fluido envejecido del 63,7%. El tanino dividive contribuye significativamente a la actividad antioxidante y secuestrante de oxígeno disuelto, tanto a 200 °F como a 250 °F.

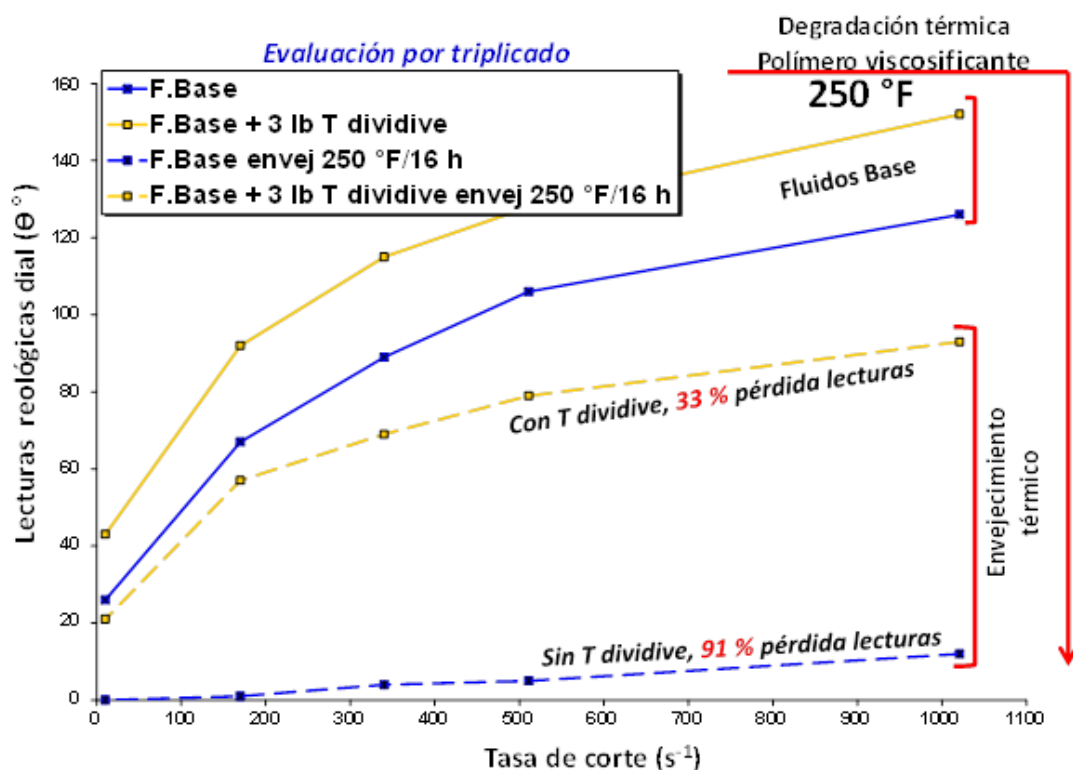


Gráfico N° 98. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con polvo tánico de dividive en su fracción soluble, después de envejecimiento dinámico a 250°F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Este comportamiento es exhibido por las sustancias polifenólicas (Bharathi Kumar, 2008). El polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua, contiene elagitaninos los cuales manifiestan una elevada reactividad y astringencia entre los taninos hidrosolubles, la cual se ve reflejada con la velocidad con que reacciona con el oxígeno molecular frente a grupos de taninos diferentes (Michel *et al.*, 2011), La tasa de consumo de oxígeno de los taninos hidrosolubles exhiben una cinética de segundo orden que depende de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, el tipo de tanino y la temperatura (Pascual *et al.*, 2017).

En el Gráfico N° 99, se expone el desempeño reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de sulfito de sodio a una temperatura de envejecimiento de 300 °F x 16 horas. Se puede observar como el fluido base con sulfito de sodio, experimenta una pérdida de los valores reológicos iniciales del 71%, solo ligeramente mayor a la pérdida experimentada por el fluido sin sulfito de sodio.

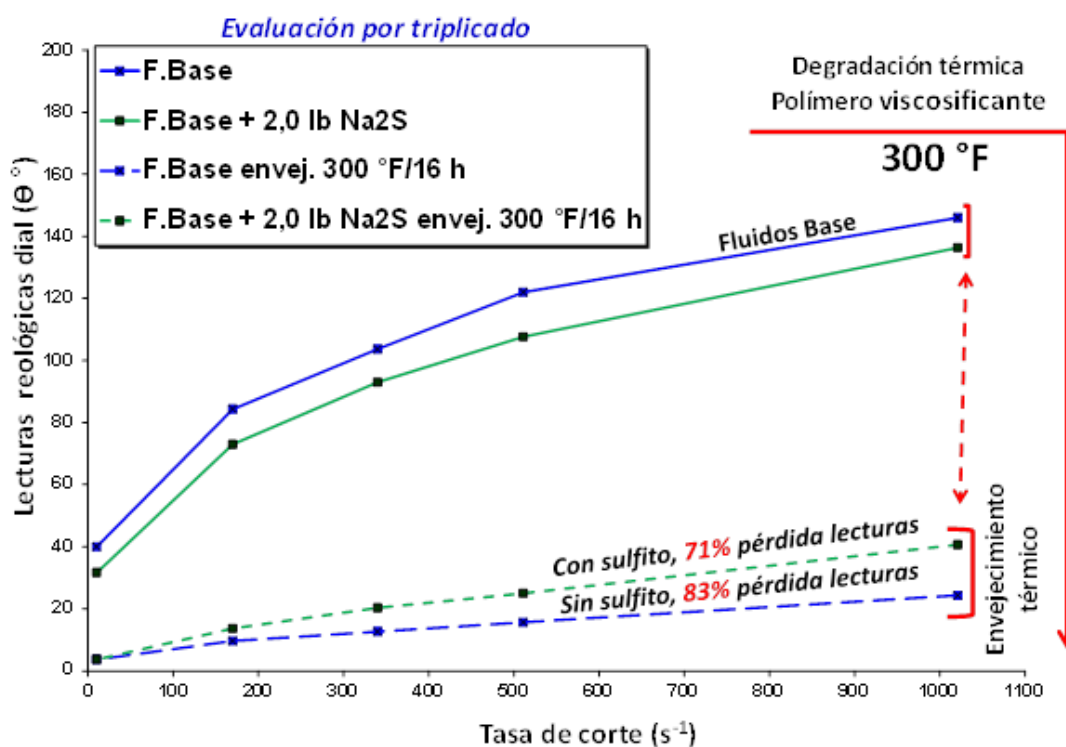


Gráfico N° 99. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con sulfito de sodio, después de envejecimiento dinámico a 300 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Esto es indicativo de una severa degradación de la estructura molecular de la goma xantano. El sulfito de sodio en una concentración de 2 lb/barril no fue suficiente como antioxidante, para extender la estabilidad térmica de la goma xantano. Permitiendo una conservación de las lecturas reológicas con respecto al fluido envejecido del 14,5%.

A la temperatura de envejecimiento de 300 °F, la estabilidad térmica de la goma xantano dispersa en el seno del fluido, se encuentra comprometida con su estabilidad molecular y comienza a perder rápidamente las propiedades funcionales como aditivo viscosificante y gelificante (véase Gráfico N° 100). La goma xantano tiene una propiedad interesante, cuando la temperatura transición de fusión (T_m) es alcanzada, experimenta una caída drástica de la viscosidad, en razón de un cambio conformacional de la molécula que es reversible, por lo cual al enfriarse puede regresar a los valores reológicos iniciales (Moorhouse *et al.*, 1977, Cabot *et al.*, 2015).

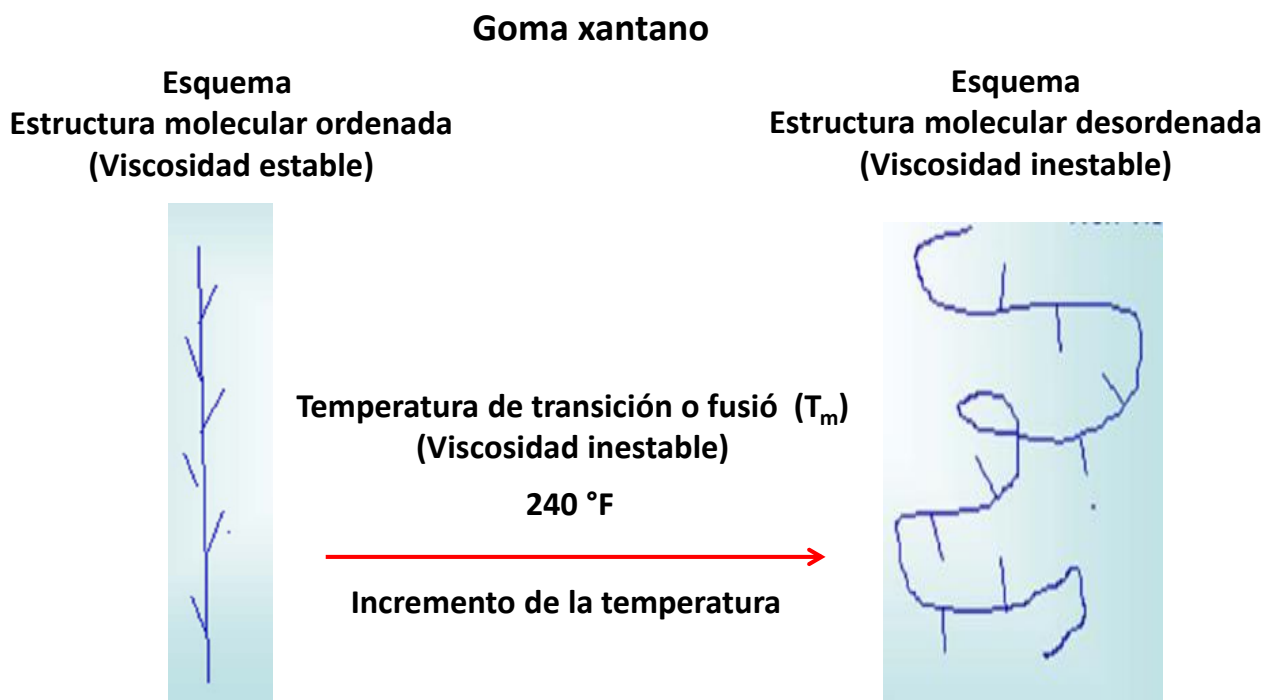


Gráfico N° 100. Comportamiento de la goma xantano cuando se calienta para alcanzar su temperatura de transición de fusión (T_m).
 Fuente. Cabot *et al.* (2015).

La goma xantano, tiene una relación directamente proporcional entre la temperatura de transición de fusión y la fuerza iónica, a mayor fuerza iónica mayor será la temperatura transición de fusión (T_m). Por tal motivo, son utilizadas las sales inorgánicas en los fluidos de perforación para extender la temperatura de transición de fusión de la goma xantano y con ello la estabilidad térmica. Sin embargo, ello se logra a expensas de incrementar la corrosión de los equipos y tuberías el consumo de inhibidores y los costos operativos (Oxford *et al.*, 1958, Koch *et al.*, 2002).

Se ilustra en el Gráfico N° 101, el comportamiento reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de formiato de potasio después del envejecimiento dinámico a 300 °F por 16 horas. Los fluidos base sin y con formiato de potasio, tuvieron a 300 °F una pérdida relativa significativa de 94% y 79% respectivamente.

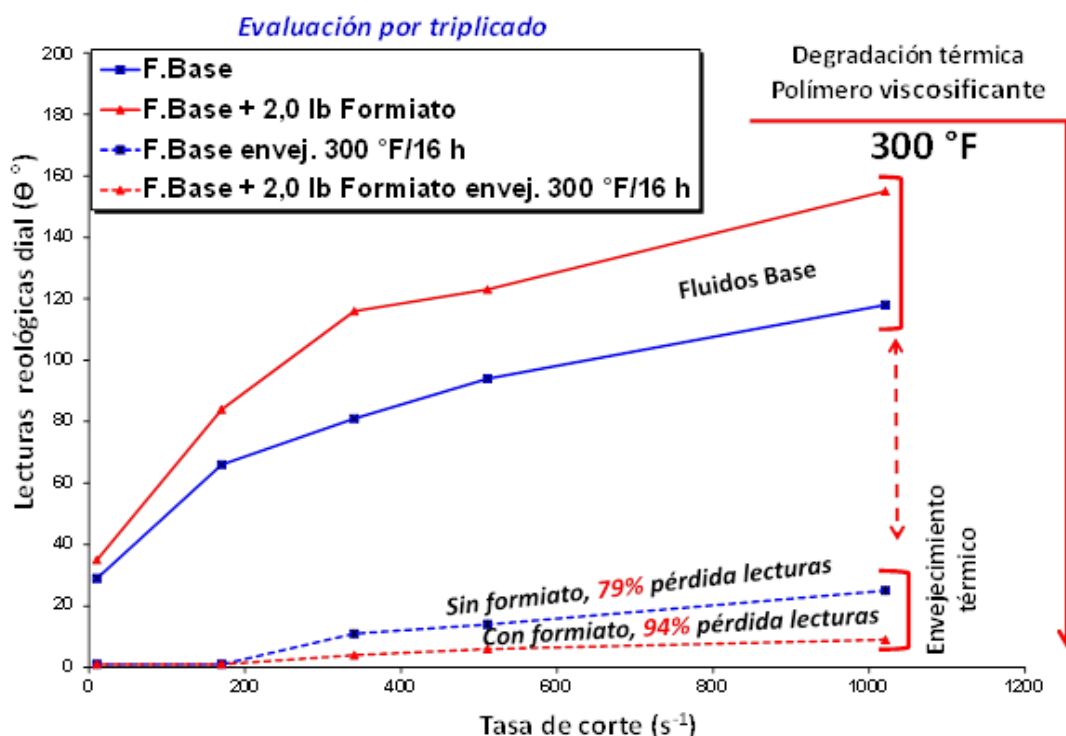


Gráfico N° 101. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con formiato de potasio, después del envejecimiento dinámico a 300 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

Los valores de las lecturas reológicas iniciales se perdieron prácticamente, el formiato de potasio al igual que el sulfito de sodio no logró mejorar la estabilidad térmica a esta temperatura de envejecimiento de 300 °F. La acción del formiato de potasio en el fluido base, solo contribuyó a la

estabilidad térmica relativa en un 16,0%. Se expone en el Gráfico N° 102, el desempeño reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua, a una temperatura de envejecimiento de 300 °F x 16 horas. Se puede observar como el fluido base con tanino dividive, experimenta una pérdida de los valores reológicos iniciales de 41%. En cambio, el fluido sin tanino dividive experimentó una drástica disminución de los valores reológicos iniciales de 92%.

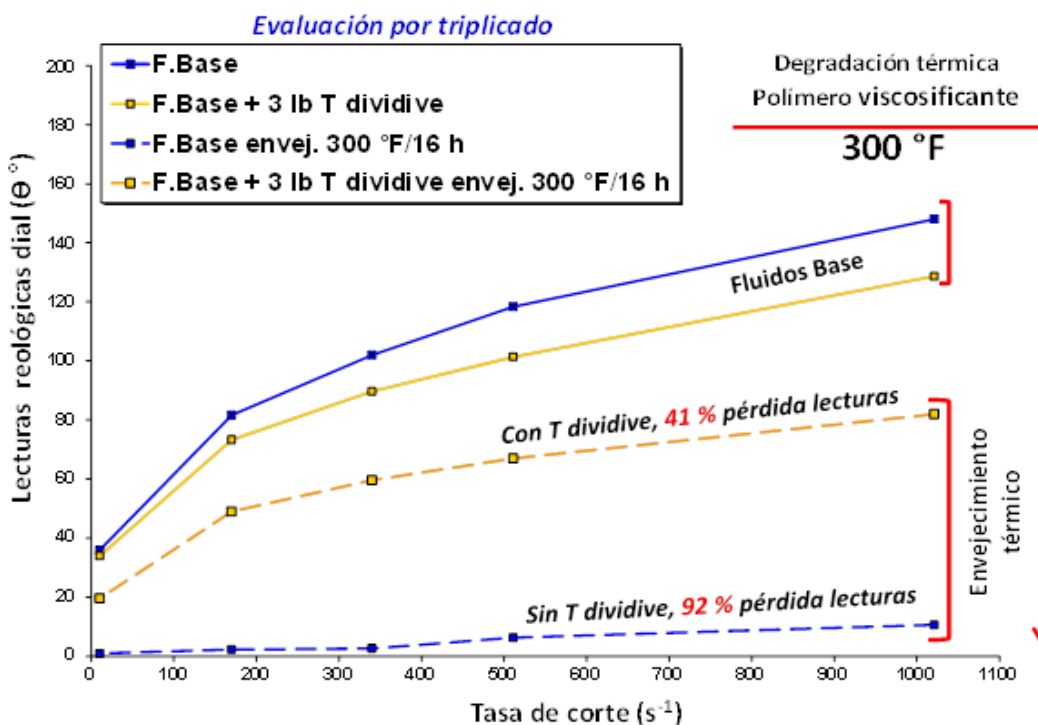


Gráfico N° 102. Desempeño del fluido de perforación base agua polimérico calino con polvo tánico de dividive en su fracción soluble, después de envejecimiento dinámico a 300 °F x 16 horas. Fuente. Elaboración propia.

En consecuencia, el tanino dividive logró un efecto antioxidante en el fluido base evitando una pérdida mayor de los valores de las lecturas reológicas iniciales, mostrando una conservación de las lecturas reológicas con respecto al fluido envejecido del 55,4%.

Lei *et al.* (2011), estudiaron la reducción del grafeno por el ácido tánico e infiriendo por la capacidad de reducir los iones metálicos por parte del ácido tánico, que la reducción del grafeno es una reacción termodinámicamente favorable, proponiendo el siguiente mecanismo (véase Gráfico N° 103).

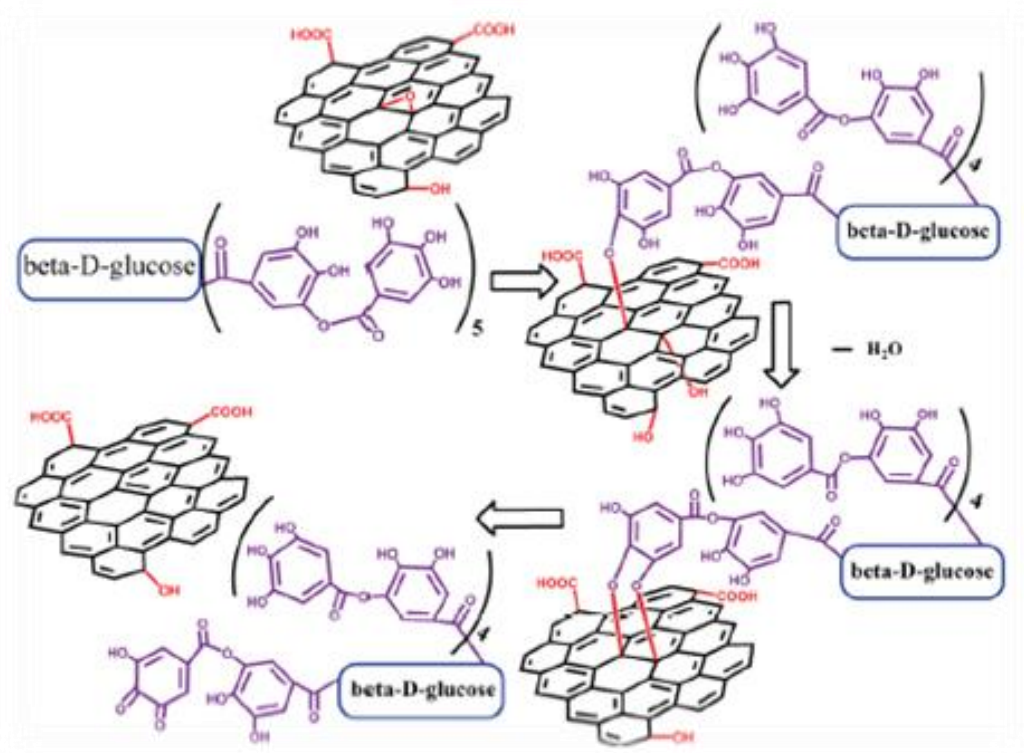


Gráfico N° 103. Mecanismo propuesto de reducción del grafeno por el ácido tánico. Fuente. Lei *et al.* (2011).

La distribución de las masas moleculares promedios de dos muestras de soluciones filtradas de los fluidos de perforación base agua poliméricos calino con goma xantano y goma xantano-polvo tánico de dividive, después del envejecimiento dinámico a tres diferentes temperaturas por 16 horas, se muestra en el Gráfico N° 104. Se puede apreciar en los cromatogramas señalados con la letra (A) la depolimerización oxidativa que experimenta la goma xantano a 200 °F, 250 °F y 300 °F respectivamente. Ello se ve evidenciado por la pérdida porcentual de las lecturas reológicas de los fluidos expuestos a estas temperaturas sin el secuestrante de oxígeno. En los cromatogramas de las muestras de los filtrados que contienen goma xantano y polvo de tanino dividive, distinguidos con la letra (B); no se observa depolimerización oxidativa de la goma xantano producto de la degradación térmica. Por ende, el tanino dividive tuvo un efecto antioxidante en las soluciones acuosas de goma xantano, lo cual se manifiesta por las bajas pérdidas porcentuales de las lecturas reológicas obtenidas en los fluidos de perforación formuladas con polvo tánico de dividive.

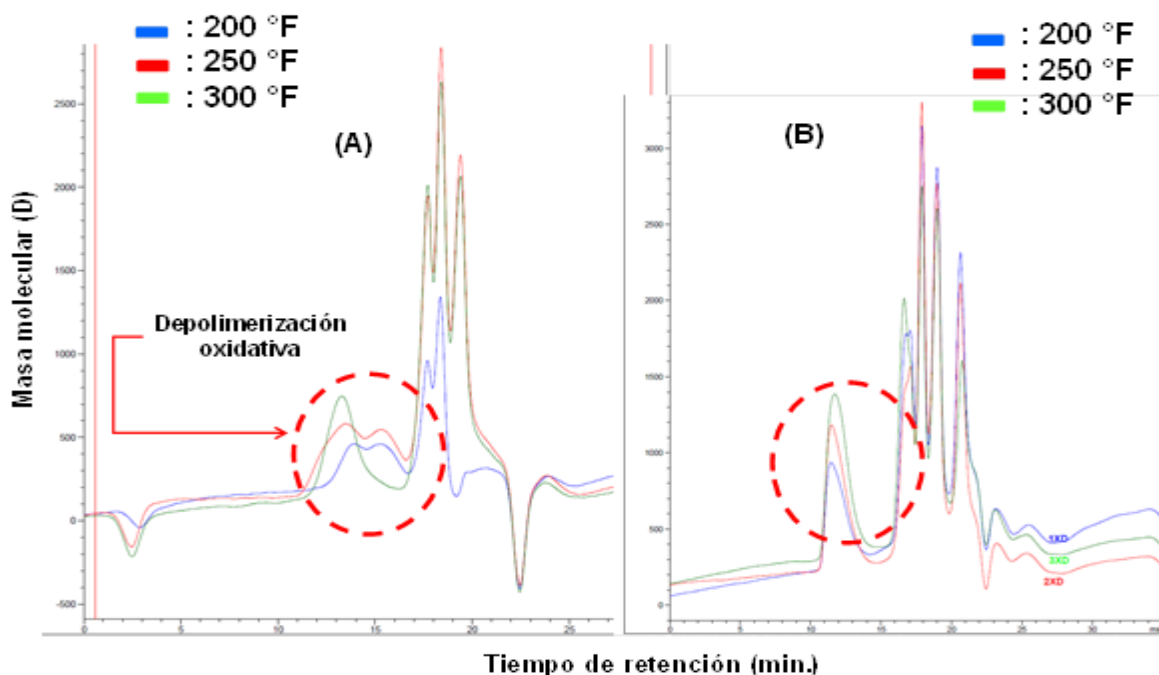


Gráfico N° 104. Cromatogramas de la distribución de las masas moleculares promedio de (A) filtrados API de los fluidos con goma xantano y (B) filtrados API de los fluidos con goma xantano y polvo tánico de dividive; a tres temperaturas de envejecimiento dinámico diferentes por 16 h. Fuente. Elaboración propia.

Evaluación ecotoxicológica de los fluidos base agua formulados con polvo tánico de dividive

Determinación de los parámetros CL_{50} y CE_{50}

Los valores de CL_{50} y CE_{50} fueron determinados para las formulaciones de los fluidos de perforación base agua con tanino dividive seleccionadas y empleando como bioindicadores el pez *Poecilia reticulata* y la microalga

Scenedesmus dimorphus de agua dulce. En las Tablas N° 44 y N° 45, se muestran los valores de CL_{50} y CE_{50} determinados para las formulaciones F2, F3, F4 y F5, de los fluidos de perforación base agua con diferentes cantidades de tanino dividive, las cuales se detallan en la metodología.

Tabla N° 44. Concentración letal media (CL_{50}) de formulaciones seleccionadas de fluidos base agua con tanino dividive empleando como bioindicador el pez *Poecilia reticulata*

Formulación	Cantidad de Tanino dividive (lb/barril)	Cantidad de Tanino dividive (g/barril)	CL_{50} (mg/L)	Condición
Formulación F2	0,5	226,5	>100.000	No tóxico
Formulación F3	1,0	453,0	>100.000	No tóxico
Formulación F4	1,5	679,5	>100.000	No tóxico
Formulación F5	3,0	1.359,0	>100.000	No tóxico

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 45. Concentraciones del efecto medio (CE_{50}) de las formulaciones seleccionadas de fluidos base agua con tanino de dividive empleando como bioindicador la microalga de agua dulce *Scenedesmus dimorphus*

Formulación	Cantidad de Tanino dividive (lb/barril)	Cantidad de tanino dividive (g/barril)	CE_{50} (mg/L)	Condición
Formulación F2	0,5	226,5	>100.000	No tóxico
Formulación F3	1,0	453,0	>100.000	No tóxico
Formulación F4	1,5	679,5	>100.000	No tóxico
Formulación F5	3,0	906,0	>100.000	No tóxico

Fuente. Elaboración propia.

Los valores mostrados en la Tabla N° 44 referentes a la toxicidad aguda de las formulaciones con polvo tánico de dividive contenido en cuatro (4) formulaciones con concentraciones que van de 0,5 a 3,0 lb/barril y evaluadas toxicológicamente con el indicador pez *Poecilia reticulata* muestran que las concentraciones ensayadas no son tóxicas para este tipo de organismo acuático. Este bioensayo indica que las formulaciones de los fluidos teniendo polvo tánico de dividive en las concentraciones indicadas y en las condiciones controladas de laboratorio, no tuvieron efectos tóxicos sobre alevines con edad entre 10 y 15 días.

En cuanto a los bioensayos con la microalga de agua dulce *Scenedesmus dimorphus*, realizados a las formulaciones envejecidas 3, 4 y 6 conteniendo el polvo tánico de dividive, las mismas no mostraron efectos biológicos relevantes en el crecimiento poblacional para este indicador (véase Tabla N° 45), considerándose que no son tóxicas (GESAMP, 2002). Este género perteneciente al grupo de las algas verdes está ampliamente distribuido en todo el mundo. Las microalgas del grupo de las *Chlorophyceae*, como la *Scenedesmus dimorphus* se encuentran en cuerpos de agua como lagos y ríos, es por ello que se consideran como indicadores biológicos universales (OECD, 1984, Adams *et al.*, 2000, US EPA, 2002, ISO 8692-2004).

En conclusión, los valores CE₅₀ y CL₅₀ para las formulaciones con tanino dividive ensayadas, son superiores a 100.000 ppm, indicativo de que las formulaciones con el polvo tánico de dividive no tienen efectos adversos en el crecimiento poblacional de los bioindicadores seleccionados y puede considerarse no tóxico.

Estos resultados concuerdan parcialmente con los hallados por Hollingsworth *et al.* (1975), los cuales estudiaron la toxicidad del tanino quebracho en el indicador biológico el pez *Mollienesia latipinna*. Los resultados obtenidos mostraron que los taninos tienen valores de toxicidad por debajo del límite de tolerancia media exhibida por los lignitos y lignosulfonatos. Los investigadores infieren que la causa de la toxicidad mostrada, aunque la menor entre los aditivos examinados, proviene de la capacidad para secuestrar el oxígeno que tienen estas sustancias tánicas; el cual se incrementa, si el contenido de taninos condensados es alto (Land, 1974).

Los resultados evidencian que las formulaciones con polvo tánico de dividive tienen un bajo impacto ambiental y por ende, el uso de esta sustancia natural en los fluidos de perforación base agua es viable ambientalmente. Dentro de este marco, es factible su tratamiento de acuerdo con la combinación de métodos para la disposición de los fluidos de perforación base agua y aceite que actualmente son utilizados en Venezuela y Latinoamérica, como por ejemplo la estabilización, biorremediación y desorción térmica (OGP, 2003).

El ensayo ecotoxicológico realizado, lo hace idóneo para uso extensivo en los fluidos de perforación base agua bajo el enfoque holístico (Getliff *et al.*, 2000, Paulsen *et al.*, 2001, Khodja *et al.*, 2010b) para perforar zonas ambientalmente sensibles como las operaciones en humedales y costa afuera.

En la actualidad la tendencia tecnológica mundial para minimizar el impacto ambiental en las operaciones de perforación petrolera, es contar con aditivos biodegradables, no tóxicos, no sólo para el ambiente, más bien para los trabajadores (Growcok *et al.*, 2002, Getliff *et al.*, 2000, y Khodja *et al.*,

2010b). Esta tendencia aspira a optimizar toda la operación de perforación desde el inicio, contando con excelente diseño del pozo, formulaciones de los fluidos menos tóxicas y la disposición adecuada de los residuos de la perforación, aprovechando de la mejor manera las facilidades de las instalaciones en la superficie (Prutt *et al.*, 1998, Hudson, 1999^a, Hudson *et al.*, 1999b, y Khodja *et al.*, 2010a).

CAPÍTULO 6

EXPERIENCIA DE PRODUCCIÓN DE POLVO TÁNICO DE DIVIDIVE A ESCALA PILOTO Y EVALUACIÓN EN POZOS PETROLEROS

Miguel Pérez

Se expone a continuación la experiencia de primera mano de la participación en la producción de polvo tánico de dividive en la Comunidad rural de Boquerón, organización comunitaria con altos estándares de responsabilidad y honestidad, claves para el trabajo social y el acompañamiento de los proyectos socio-productivos. Este trabajo de investigación pretende ser inspirador para otras comunidades rurales que albergan en sus tierras potencialidades de productos forestales que todavía no han sido estudiados ni aprovechados a una escala adecuada que le sirva a la comunidad como parte del sustento familiar y comunitario (Aray, 2014, Mayorca, 2015, Pérez *et al.*, 2017, y Pérez-Cisneros *et al.*, 2019).

Comunidad rural de Boquerón

La comunidad rural de Boquerón se localiza al frente de la ciudad de Cantaura, separadas por la autopista Cantaura-El Tigre, adscrita al municipio Pedro María Freites del estado Anzoátegui, Venezuela. Privilegiada por la presencia de bosques secos primarios con una abundancia de árboles silvestres de dividive, tanto en los bosques como en las parcelas, sus tierras limitan con los campos petroleros de Santa Rosa y Orocuá.

La comunidad cuenta con una extensión territorial de 3.277 hectáreas con bosques secos primarios repartidas en 86 parcelas. Tiene una población de 400 habitantes reunidas en 172 familias con sus miembros en edades comprendidas entre 0 a 89 años. Por otra parte, la relación de género se encuentra distribuida con un 56,8% de población masculina y 43,2% de población femenina respectivamente.

El consejo comunal es liderado por profesoras jubiladas y campesinos con alta estima entre los pobladores de Boquerón, en virtud de sus logros sociales en pro del mejoramiento de la calidad de vida de la comunidad.

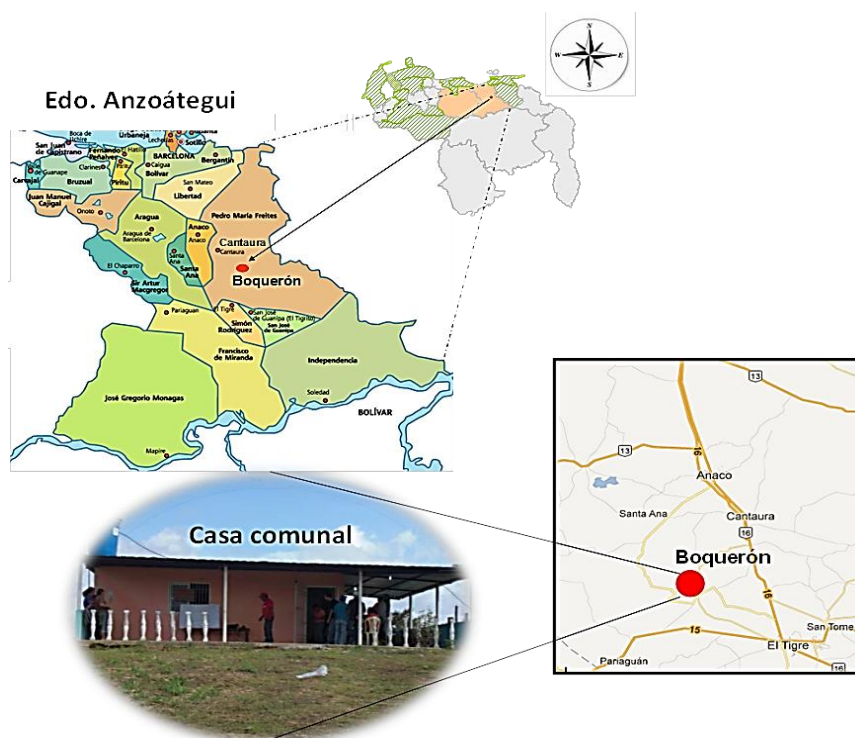


Gráfico N° 105. Ubicación geográfica de la comunidad y casa comunal de Boquerón, municipio Freites, Edo. Anzoátegui, Venezuela. Fuente. Elaborado a partir de datos tomados de

<https://www.google.com/maps/search/Boqueron+cerca+de+Cantaura,+Anzoategui/@9.7365327,-64.9644877,9z/data=!3m1!4b1?hl=es>

Propuesta de aprovechamiento y valorización de los taninos del fruto de dividive para las operaciones de perforación petrolera

Luego de dos años de ardua labor en el estudio del tanino de dividive en los laboratorios de investigación del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (INTEVEP, S.A.), se propone un escalamiento piloto para la producción de tanino dividive y su aplicación en los fluidos de perforación base agua que se venían utilizando en las operaciones de perforación en el área de Anaco.

Realizadas varias visitas exploratorias a los bosques secos de la comunidad de Boquerón con baquianos de la misma comunidad, se contactó la presencia de árboles silvestres de dividive y con la densidad adecuada (Gráfico N° 106). Una vez comprobada la existencia y la densidad poblacional de los árboles silvestres de dividive, se procedió a convocar a una asamblea general para dar a conocer la propuesta y el alcance (Gráfico N° 107).

La propuesta consistió en el aprovechamiento y valorización de los frutos silvestres de dividive para la obtención de polvo de tanino para su aplicación como aditivo defloculante en fluidos de perforación base agua en las operaciones de perforación de gas y petroleras en los campos de Santa Rosa y Orocuai en las cercanías de la ciudad de Anaco. Las risas, la incredulidad y el escepticismo, inmediatamente se adueñaron de la mayoría de los asistentes, hubo muchas preguntas y desconcierto, pero nada que no se pudiera solucionar con pedagogía, paciencia, esperanza y fe (Aray, 2004).



(a)



(b)

Gráfico N° 106. Exploración realizada a los bosques secos tropicales en terrenos de la comunidad rural de Boquerón. Fuente. Elaboración propia.



Gráfico N° 107. Asamblea general celebrada en la casa comunal de la comunidad rural de Boquerón. Fuente. Elaboración propia.

Inicio del proyecto de aprovechamiento y valorización de los taninos del fruto de dividive con la participación de la comunidad rural de Boquerón

En la asamblea general se presentó a modo general las fases del proyecto de aprovechamiento del tanino de dividive. El proceso es para de obtención de polvo de tanino dividive, es un proceso semi-continuo por carga (Bach) y consta de 5 fases (Gráficos N° 107 y N° 108).



Gráfico N° 108. Fases del proyecto para el aprovechamiento de los frutos silvestres de dividive para la producción de tanino.

Fuente. Elaboración propia.

Descripción de las fases del proyecto

Fase 1. Recolección de la cosecha de frutos silvestres maduros de dividive.

Los frutos silvestres y maduros deben ser recolectados con arreglo a las especificaciones básicas acordadas con los recolectores (Tabla N° 46).

Tabla N° 46. Especificaciones del fruto silvestre o cultivado de dividive para el procesamiento artesanal o industrial

Parámetro	Especificación
Color	Marrón
Brillo	Sedoso
Apariencia	Abultado
Peso promedio (g)	3,0
Humedad (%) $\pm 2\%$	13

Fuente. Elaboración propia.

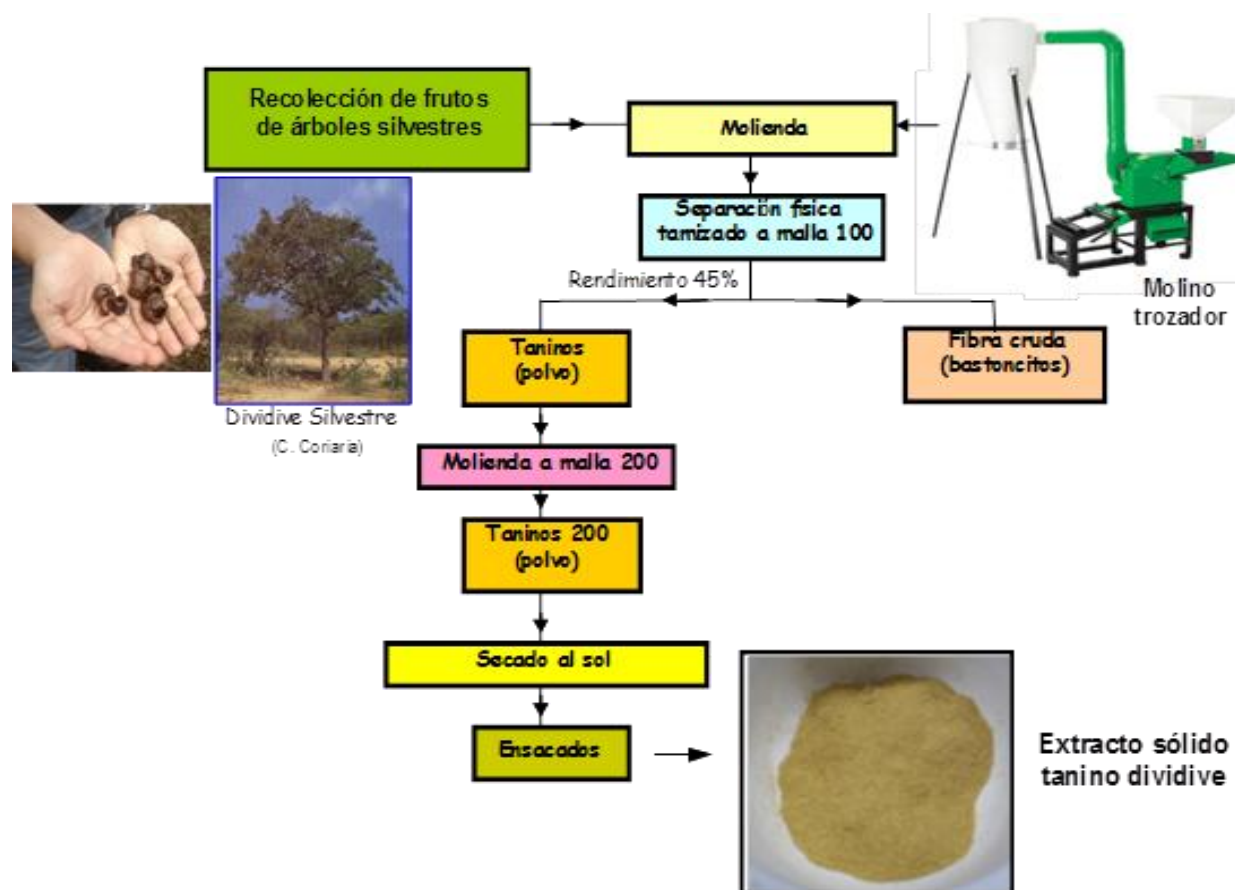


Gráfico N° 109 Esquema descriptivo para la obtención de polvo de tanino de los frutos silvestres de dividive bajo el concepto artesanal.

Fuente. Elaboración propia.

Fase 2. Fumigación de la cosecha de frutos silvestres de dividive.

Fumigación con solución de cipermetrina al 0,1% v/v (DL₅₀ oral aguda para ratas entre 250 – 4.150 mg/Kg, DL₅₀ piel aguda para ratas mayor a 4.920 mg/Kg (estos valores son referenciales). Observación: la cipermetrina es un insecticida antiparasitario de uso externo, genérico de amplio espectro y muy utilizado en la agropecuaria. Es tóxico y peligroso, se deben tomar las precauciones de seguridad necesarias.

Fase 3. Secado al sol de los frutos maduros de dividive con un porcentaje de humedad promedio de 13%.

Se coloca en el suelo y a la intemperie un plástico negro de 6 m x 6 m, luego se esparcen los frutos maduros recolectados en sacos naranjeros a todo lo ancho del plástico negro. El tiempo de exposición dependerá de las condiciones climáticas y de la humedad de los frutos. Los frutos de dividive húmedos requieren entre 1 y 2 horas de exposición solar para lograr eliminar el 8% de humedad. En el laboratorio, la prueba se realiza en un horno con control de la temperatura y se requiere de una hora de exposición de los frutos húmedos (13% humedad promedio) a 50 °C para eliminar el 8 % de humedad (Gráficos N° 108, N° 109 y N° 110).



Gráfico N° 110. Esquema descriptivo para la obtención de polvo de tanino de los frutos silvestres de dividive bajo el concepto artesanal.
Fuente. Elaboración propia.

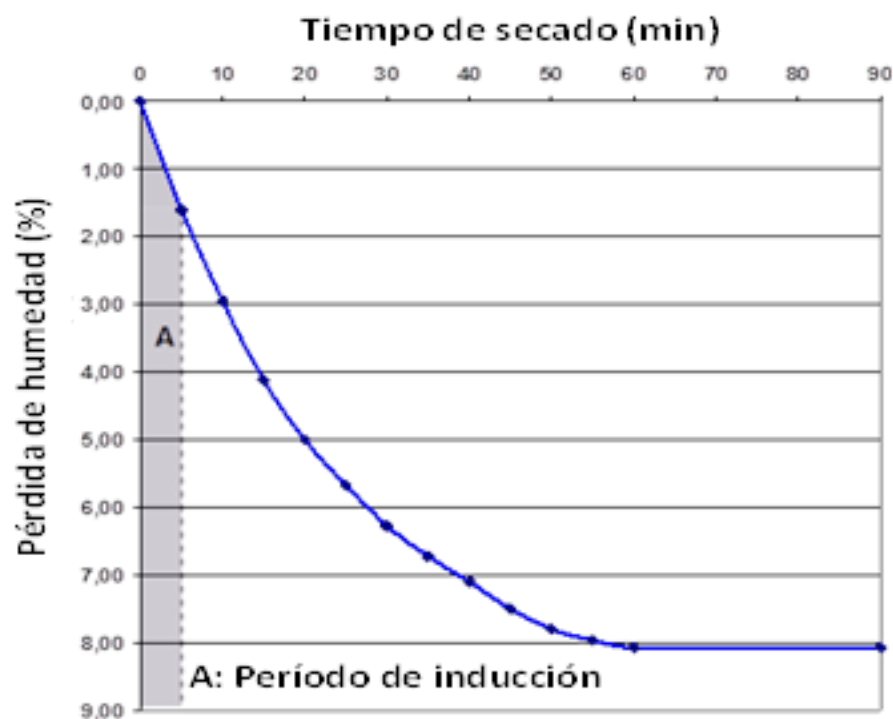
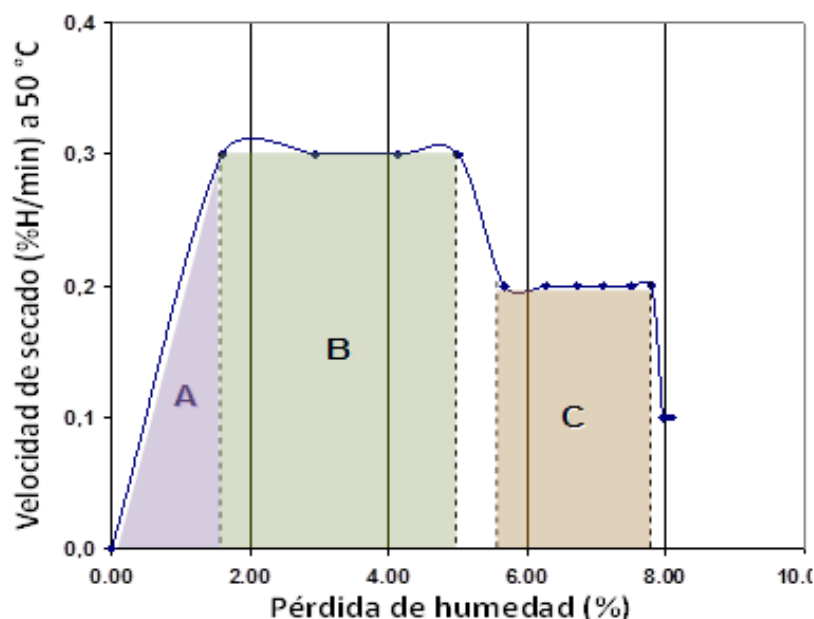


Gráfico N° 111. Porcentaje de pérdida de humedad (%) vs tiempo de exposición (min) del fruto de dividive maduro a la temperatura de 50 °C. Fuente. Elaboración propia.



A: Período de inducción.

B: Período con pendiente variable.

C: Período estacionario con pendiente constante.

Gráfico N° 112. Porcentaje de pérdida de humedad (%) vs tiempo de exposición (min) del fruto de dividive maduro a la temperatura de 50 °C. Fuente. Elaboración propia.

Fase 4. Molienda y tamizado con una malla de 100 mesh (150 μ m).

La molienda del fruto seco de dividive, se realiza por corte y golpe para no generar calor que pueda fundir los glucósidos unidos a los taninos y ocasionar la formación de una pasta, en vez de un polvo suelto y fluido. La molienda debe realizarse de forma hermética para evitar merma en la molienda por fuga de taninos de granulometría más finas (alrededor de $\leq 45\mu$ m). El molino

trozador y picador debe estar equipado con un ciclón: la potencia del motor eléctrico debe estar ser entre 10 y 12,5 HP y proporcionar 3.300 r/min.

El polvo tánico y las fibras que salen de la fase 4, son tamizados con un cedazo o malla de 100 mesh. La fibra es separada sobre el cedazo y el polvo de taninos pasa el cedazo y se deposita en el fondo de la tamizadora en una bandeja recolectora. La fibra es empacada aparte como alimento forrajero para el ganado vacuno que cría la comunidad (Pérez-Cisneros *et al.*, 2019).

Fase 5. Ensacado del polvo de taninos de 100 mesh.

El ensacado del polvo de tanino, se realizada de forma manual con ayuda de envases o cucharas de plásticos, colocando el polvo de tanino tamizado dentro de la bolsa de plástico. El contenido neto de taninos en polvo, se pesa en balanza digital con apreciación de $\pm 0,1\text{kg}$. Y luego, se cierra la bolsa herméticamente por sellado térmico. Peso neto de 20 kg de polvo tánico de dividive.

La producción artesanal de tanino a partir de los frutos de dividive (*Caesalpinia coriaria*), alcanzó un rendimiento del 41% de taninos (rendimiento laboratorio $47 \pm 4\%$), con mermas ocasionales alrededor del 10%, por lo precario de los equipos de molienda y tamizado (véase Gráfico N° 110).

Esquema del proceso

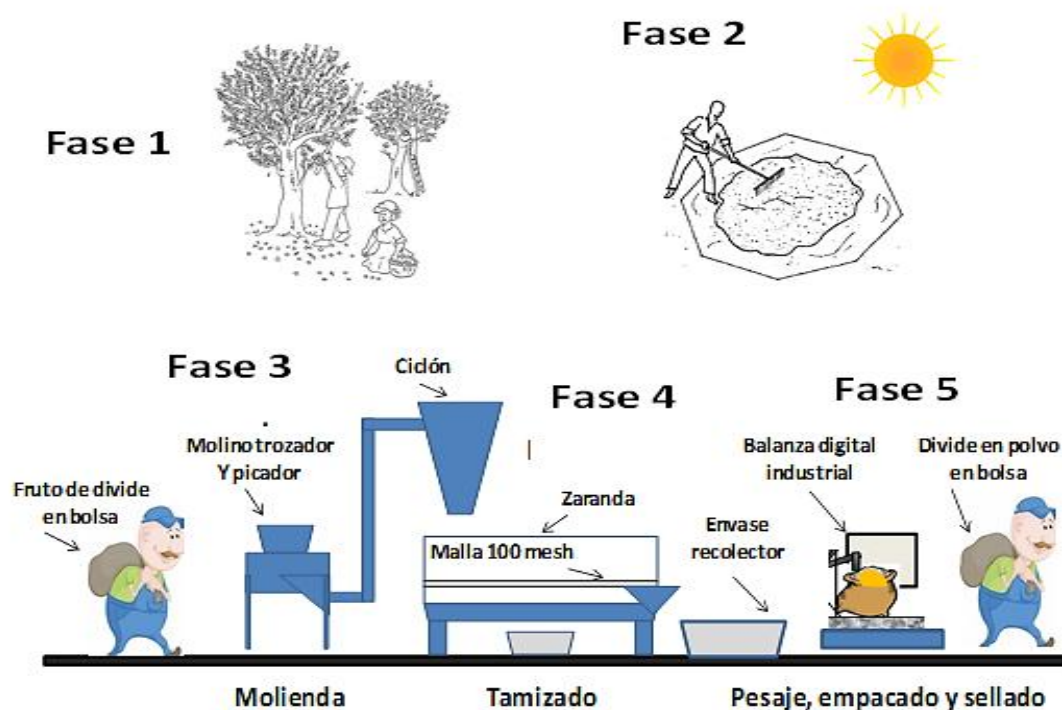


Gráfico N° 113. Descripción del proceso artesanal para la obtención de polvo tánico de dividive. Fuente. Elaboración propia.



Gráfico N° 114. Historial gráfica del proceso de la recolección y procesamiento de los frutos de dividive por parte de la colectividad de la comunidad rural de Boquerón. Fuente. Elaboración propia.



(a)



(b)

Gráfico N° 115. (a) Miembros de la comunidad en plena faena de molienda de frutos y tamizado de polvo tánico de dividive y (b) Mujeres de la comunidad en plena faena de tamizado y empaquetado manual de polvo tánico de dividive. Fuente. Elaboración propia.

Evaluación de campo del polvo tánico de dividive en pozos petroleros

Las evaluaciones y desempeños alcanzados al aplicar el polvo tánico de dividive bajo estudio en la perforación de 4 pozos, se exponen a continuación.

Taladro PDV-51/Pozo JM-275

En el Pozo JM-275 perteneciente al campo Santa Rosa en Anaco, Venezuela; se aplicó el tanino dividive como defloculante en un fluido de perforación polimérico inhibido base agua diseñado por la empresa de servicios especializados de fluidos de perforación para acometer la perforación en los hoyos 12 ½" a 17 ½". La formulación de este fluido se muestra en la Tabla N° 47. El tanino dividive se fue adicionando al fluido de perforación en porciones de 0,01 lb/barril después de retornar el fluido a superficie y verificar las propiedades reológicas a 120 °F a una muestra tomada del tanque de succión. La cantidad total de tanino dividive aplicada al fluido de perforación con una densidad de 12,5 libras/galón para lograr las propiedades reológicas adecuadas, fue de 0,04 lb/barril, ajustando el pH a 9,5 con 0,1 lb/barril de KOH, con un tiempo de mezclado de cinco minutos.

Los resultados permiten observar la disminución la viscosidad plástica (VP), el punto cedente (PC) y los esfuerzos de gel, lo cual indica que la capacidad defloculante esperada se alcanza. Sin embargo, ocurre una disminución acentuada del pH en comparación al tanino comercial y para ajustarlo se usa KOH.

A continuación se describe la composición estimada del fluido de perforación definida por la empresa de servicios especializados que formula, circula y mantiene el fluido de perforación en ese pozo y en este caso usa al tanino dividive como sustituto del aditivo defloculante comercial.

La temperatura alcanzada durante la perforación estuvo entre 120 °F y 125 °F, no afectando el desempeño defloculante del tanino dividive, por cuanto la temperatura de degradación se halla por encima de los 300 °F, permitiendo un excelente desempeño en las propiedades reológicas. Esto, a pesar del incremento en la cantidad de arcilla reactiva incorporada al fluido. La concentración del aditivo defloculante bajo estudio en el pozo JM-275 fue 10 veces menor que el comercial, sin menoscabo de las propiedades reológicas de diseño del fluido de perforación. Esto supone que se alcanzó una eficiencia defloculante de 92%. Este resultado es consistente con la eficiencia encontrada en los ensayos de laboratorio, en los cuales se alcanzó un valor 9,2 veces mayor al logrado con el tanino comercial.

Taladro PDV-21/Pozo AM-0123

En el Pozo AMN-123 perteneciente al campo Santa Rosa en Anaco, Venezuela; se aplicó el tanino dividive como defloculante en un fluido de perforación polimérico inhibido base agua diseñado por la empresa de servicios especializados para acometer la perforación en los hoyos 12 ½ " a 17 ½ ". En la Tabla (59), se presenta la formulación de este fluido y en el cual se sustituye al aditivo defloculante comercial por el tanino dividive para acometer la perforación de los dos primeros hoyos. El tanino dividive se fue adicionando al fluido de perforación de forma paulatina después de retornar el

fluido a superficie y verificar las propiedades reológicas a 120 °F a una muestra tomada del tanque de succión. La cantidad total de tanino dividive aplicada al fluido de perforación, con una densidad de 12,5 libras/galón para lograr las propiedades reológicas adecuadas, fue de 0,5 lb/barril, en porciones de 0,1 lb/barril, ajustando el pH a 9,5 con 0,25 lb/barril de KOH, con un tiempo de mezclado de cinco minutos.

En correspondencia con los resultados se logró disminuir significadamente la viscosidad plástica (VP), el punto cedente (PC) y los esfuerzos de gel. Sin embargo, ocurre una disminución acentuada del pH en comparación al tanino comercial como le sucedió al fluido en el pozo JM-275. Este pH se ajusta inmediatamente con KOH (véase Tabla N° 48). La temperatura alcanzada durante la perforación estuvo en un intervalo entre 100 °F a 125 °F, y no afectó el desempeño defloculante del tanino dividive, en virtud de que la temperatura de degradación se encuentra por encima de los 300 °F, permitiendo un excelente desempeño en las propiedades reológicas. Esto, a pesar del incremento de la cantidad de arcilla reactiva incorporada al fluido que alcanzó un valor MBT de 15 libras/barril (MBT, por sus siglas en inglés).

Tabla N° 47. Formulación base del fluido de perforación estimada para el Pozo JM-275

Aditivo	Concentración (lb/barril)	Función
Bentonita	5,0	Viscosificante
XC-polymer	1,0 a 1,3	Viscosificante
Pac-L	2,5	Controlador de filtrado
HMP-21	6,0 a 7,0	Inhibidor de arcillas
Cal hidratada	1,0 a 1,2	Alcalinidad/Secuestrante de H ₂ S
KOH	0,3 a 0,5	Alcalinidad
Barita	225 a 275	Densificante

Fuente. Elaboración propia.

Tabla N° 48. Formulación del fluido base de perforación estimada para el pozo AMN-123

Aditivo	Concentración (lb/barril)	Función
Aquagel	5,0	Viscosificante
Barazan	1,0 a 1,3	Viscosificante
Pac-L	2,5	Controlador de filtrado
Clayseal plus	6,0 a 7,0	Inhibidor de arcillas
Condet	0,5 a 0,8	Surfactante
Cal hidratada	1,0 a 1,2	Alcalinidad
KOH	0,3 a 0,5	Alcalinidad
Barita	225 a 275	Densificante
Polvo tánico de dividive	0,15 a 0,25	Defloculante

Fuente. Elaboración propia.

La eficiencia defloculante del tanino dividive en el fluido de perforación, manteniendo las propiedades reológicas de diseño, en el Pozo AM-0123 alcanzó el 96%. Este valor es consistente con la eficiencia encontrada en los ensayos de laboratorio que sobrepasa 9,2 veces a la conseguida con el tanino comercial.

Taladro JRGS/Pozo CHL-10X

En el Pozo CHL-10X perteneciente al campo Orocuai en Anaco, Venezuela; se aplicó el tanino dividive como defloculante en un fluido de perforación polimérico inhibido base agua para el hoyo 17 ½". A continuación en la Tabla N° 49 se exhibe la formulación del fluido de perforación usado para perforar el hoyo 17 ½". El tanino dividive se fue adicionando al fluido de perforación de forma paulatina después de retornar el fluido a superficie y verificar las propiedades reológicas a 120 °F a una muestra tomada del tanque de

succión. La cantidad de tanino dividive adicionada al fluido de perforación, con una densidad de 12,4 lb/galón para lograr las propiedades reológicas adecuadas fue de 0,25 lb/barril, ajustando el pH con 0,25 lb/barril de KOH.

Conforme con los resultados experimentales se logró disminuir la viscosidad plástica (VP), el punto cedente (PC) y los esfuerzos de gel. Sin embargo, ocurre una disminución acentuada del pH en comparación al tanino comercial, y el cual ajusta con KOH.

Tabla N° 49. Formulación del Fluido base de perforación estimada para el Pozo CHL-10X.

Aditivo	Concentración (lb/barril)	Función del aditivo
Aquagel	5,0	Viscosificante
Barazan	1,0 a 1,3	Viscosificante
Pac-L	2,5	Controlador de filtrado
Acetato de potasio	6,0 a 7,0	Inhibidor de arcillas
Condet	0,5 a 0,8	Surfactante
Cal hidratada	1,0 a 1,2	Alcalinidad/Secuestrante H ₂ S
KOH	1,5 a 2,0	Alcalinidad
Barita	225 a 275	Densificante
Polvo tánico de dividive	0,25	Defloculante

Fuente. Elaboración propia.

La temperatura alcanzada en la línea de flujo durante la perforación estuvo entre 120 °F y 160 °F, no afectando el desempeño defloculante del tanino dividive, puesto que la temperatura de degradación se halla por encima de los 300 °F, permitiendo un excelente desempeño en las propiedades reológicas, a pesar del incremento de la cantidad de arcilla reactiva incorporada al fluido de perforación, que alcanza un valor MBT de 27,5 lb/barril. La eficiencia defloculante del tanino dividive en el fluido de perforación, manteniendo las propiedades reológicas de diseño, en el pozo

CHL-10X alcanzó el 96%. Siendo consistente con la eficiencia encontrada en los ensayos de laboratorio de 9,2 veces a la conseguida con el tanino comercial.

Taladro PDV-65/Pozo RM-50

En el Pozo RM-50 perteneciente al campo Santa Rosa en Anaco, Venezuela; se aplicó el tanino dividive como defloculante en un fluido de perforación polimérico inhibido base agua para los hoyos 12 ½ " a 17 ½". La formulación de este fluido de perforación se muestra en la Tabla N° 50. El polvo tánico de dividive se fue adicionando al fluido de perforación de forma paulatina después de retornar el fluido a superficie y verificar las propiedades reológicas a 120 °F a una muestra tomada del tanque de succión. La cantidad de tanino dividive adicionada al fluido de perforación, de densidad 12,7 lb/galón, para lograr las propiedades reológicas adecuadas fue de 0,6 lb/barril, en porciones de 0,1 lb/barril y ajustando el pH con 0,25 lb/barril de KOH, con un tiempo de mezclado de quince minutos.

Tabla N° 50. Formulación del Fluido base de perforación estimada para el Pozo RM-50

Aditivo	(lb/barril)	Función del aditivo
Aquagel	5,0	Viscosificante
Barazan	1,0 a 1,3	Viscosificante
.Pac-L	2,5	Controlador de filtrado
Clayseal plus	6,0 a 7,0	Inhibidor de arcillas
Condet	0,5 a 0,8	Detergente para minimizar embolamiento
Cal hidratada	0,5 a 1,0	Alcalinidad/Secuestrante H ₂ S
KOH	0,3 a 0,5	Alcalinidad
Barita	225 a 245	Densificante
Polvo tánico de dividive	0,28 a 0,62	Defloculante

Fuente. Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados experimentales se logró disminuir de manera importante la viscosidad plástica (VP), el punto cedente (PC) y los esfuerzos de gel. Sin embargo, ocurre una disminución acentuada del pH en comparación al tanino comercial y el cual se repone ajustando con KOH. La temperatura alcanzada en la línea de flujo durante la perforación estuvo entre 120 °F y 145 °F, no afectando el desempeño defloculante del tanino dividive, puesto que la temperatura de degradación se halla por encima de los 300 °F permitiendo un excelente desempeño en las propiedades reológicas, a pesar del incremento de la cantidad de arcilla reactiva incorporada al fluido, alcanzando un valor MBT de 35 libras/barril. La eficiencia defloculante lograda con el polvo tánico de dividive en el fluido de perforación logrando alcanzar las propiedades reológicas de diseño en el pozo RM-50 alcanzó el 85%.

En conclusión, las concentraciones del tanino dividive aplicado en sustitución de los aditivos defloculantes comerciales en pozos de perforación en los campos Santa Rosa y Orocuá (Estado Anzoátegui) fueron hasta nueve veces menores, sin menoscabo de las propiedades reológicas de diseño del fluido de perforación. Alcanzando una eficiencia defloculante por encima del 90% en los cuatro (4) pozos perforados. Estos porcentajes son consistentes con la eficiencia obtenida en las experiencias de laboratorio. El ahorro estimado en la aplicación de campo del polvo tánico de dividive en los cuatro (4) pozos fue mayor al 90 %.

REFERENCIAS

- Aaulsen, J. E., Saasen, A., Jensen, B., & Grinrød, M. (2001). Key environmental indicators in drilling operations, SPE 71839.
- Adams, S. M., & Greeley, M. S. (2000). Ecotoxicological indicators of water quality: using multi-response indicators to assess the health of aquatic ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 123, 103–115.
- Aditivos cerámicos (2019). <https://www.zschimmer-schwarz.es>.
- Allen, R.M., & Maduro-Molhuijsen, H. (2008). Verslag orale geschiedenis plantage savonet. Verslag in opdracht van stichting carmabi, 94pp.
- Al-Marhoun, M. A., & Rahman, S. S. (1990). Treatment of drilling fluid to combat drill pipe corrosion. *Corrosion*, 46(9), 778-782.
- Alvarado, H., & Mondragón, A. (2015). Riqueza florística de Angiospermas del estado Lara, depositadas en el Herbario "José Antonio Casadiego" (UCOB), Venezuela. *Biota Colombiana*, Vol. 16, No. 1, 11-19.
- Álvarez, C. L. (1992). Taninos. *Rev. de Química-PVCP*. 6, (1), 43-63
- Amanullah, Md. (2006). Screening and evaluation of some environment friendly mud additives to use in water based drilling muds, in SPE-96054-PP.
- Amponsah, I. K., Orman, E., Mensah, A. Y., Mainoo, F., Sarpong, F. A., & Sarpong, L. M. (2016). Development and validation of a radical scavenging

antioxidant assay using potassium permanganate. *Journal of Scientific and Innovative Research*, 5(2), 36-42.

Anandhi, D., & Revathi, K. (2013). Phytochemical analysis of *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Wild. *Int. J. Bioscience Res*, 2(1), 1-7.

Anderson, A.W. (1953). The effects of various chemical compounds on the survival of five species of centrarchid fishes. *Tex. J. Sci.* 5: 449-453 pp.

Anderson, R. (1987). Sample pretreatment and separation. (1^a ed.). London, UK: John Wiley & Sons.

Anon (1977). Summary of drilling fluid components used in the MacKenzie Delta and The Artic Islands. Canada, Dep. Environ., Environ. Prot. Serv. 8.

AOAC (1980). Official methods of analysis. (13^a ed.). Washington, DC :AOAC.

AOAC (2005). Oficial Methods of Analysis. (18^a ed.). Washington, DC :AOAC.

API 13B-1 ANSI/API 13B-1/ISO 10414-1. (2003). Recommended Practice for field testing water-based drilling fluids. (3^a ed).

API 13I. (1997).Laboratory testing of drilling fluids. (7^a ed.).USA:API.

API 13I. (1997). ISO 10416: 2002. Laboratory testing of drilling fluids. (7^a ed.). USA:API.

Aray, I. (2014). Proyecto socio productivo del procesamiento del fruto del dividive. Comunidad de Boquerón, Edo. Anzoátegui. Aprendizajes de experiencias comunitarias en Venezuela. *Revista Gumilla*, 34-60.

Arbenz, A., & Averous, L. (2015). Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chemistry*, 17(5), 2626-2646.

Arenas, J. (1993). Macroinvertebrados bentónicos como bioindicadores de la calidad del agua del río Bío Bío, Chile. Tesis de Doctorado de la Facultad de Ciencias, Universidad de Concepción.

- Arnold, M. (2002). Clarifying the links between forests and poverty reduction. *The International Forestry Review*, 4(3), 231-233. ASTM C136-06 (2010). Standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates.
- ASTM C150/C150M-15: Standard specification for Portland cement.
- ASTM D280-01 (2010). Standard test method for hygroscopic moisture and other matter volatile under the test conditions in pigments.
- ASTM D6401-99 (2004). Standard test method for determining non tannins and tannin in extracts of vegetable tanning materials, 1-4.
- ASTM D6402-94 (1999). Standard test method for determination soluble solids and insolubles in extracts of vegetable tanning materials, 1-4.
- Atkins, P. and De Paula, J. (2006). *Química física*. (8ª ed.). Madrid, España: Editorial Médica Panamericana, S.A.
- Audibert, A., & Lecourtier, J. (1993). Stability of water-soluble polymers in the presence of corrodible materials. *Polymer degradation and stability*, 40(2), 151-165.
- Baldizán, A., Dominguez, C., García, D., Chacón, E., & Aguilar, L. (2006). Metabolitos secundarios y patrón de selección de dietas en el bosque deciduo tropical de los llanos centrales venezolanos, *Zootecnia Tropical*, 24(3), 213-232.
- Balza, F. (1989). Identification of proanthocyanidin polymers as the piscicidal constituents.
- Barbehenn, R.V., Jones, C.P., Hagerman, A.E., Karonen, M., & Salminen, J.P. (2006). Ellagitannins have greater oxidative activities than condensed tannins and galloyl glucoses at high pH: potential impact on Caterpillars, *J. Chem Ecol*, 32: 2253-2267.
- Bartram, J., & Ballance, R. (1996). *Water quality Monitoring: a practical guide to the design of freshwater quality studies and monitoring programmes*. London, UK: Chapman Hill..
- Bate-Smith, E. C. (1972). Detection and determination of ellagitannins. *Phytochemistry* Vol. 11, 1153-1156.

-
- Benson, J.S., Herrick, J.S., & Matsumoto, T. (1924). Solubility of Portland cement in weathering agents. *Ind and eng. Chemistry*, 16(10),1063-1066.
- Bharathi Kumar, V.T. (2008). Evaluation of antioxidant properties of *Canthium pervifloran*. *Lam. Leaves. Nat Prod Rad*, 7(2), 122-126.
- Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181(4617), 1199-1200.
- Boethling, P.S., Sommer, E., & DiFiore, D. (2007). Designing small molecules for biodegradability. *Chemical Reviews*, 107, 2207-2227.
- Bogdanski, L.A., Jones, R. D., & Neal, V. (1982). Detecting and treating cement and carbonate contamination of muds. *Technology Oil & Gas Journal*. 127-138.
- Bourgoyne, A. T. (1986). *Applied Drilling Engineering*, SPE textbook Series, Vol. 2. Richardson.
- Bourzeix, M., Weyland, D., Heredia, N., & Desfeux, C.(1986). Étude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. *Bulletin de l'O.I.V.* 1986, 669-670.
- Brand-Williams W, Cuvelier, M.E., & Berset C (1995) Use of a freeradical method to evaluate antioxidant activity. *Food Sci Technol*, 28:25–30.
- Browning, W.C., & Perricone, A. C. (1963). Clay chemistry and drilling fluids, *SPE* 540, 1-11.
- Butler, L. G. (1992). Antinutritional effects of condensed and hydrolyzable tannins. In *Plant polyphenols*, 693-698 pp. Springer US.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- Cabot, S.H., Kaminski, L., Cabot, F., Downs, J., & Brines, F. Ltd. (2015). Xanthan stability in formate brines-formulating non-damaging fluids for high temperature applications, SPE-174228-MS.

- Cacace, M. G., Landau, E. M., & Ramsden, J. J. (1997). The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena. *Quarterly reviews of biophysics*, 30(03), 241-277.
- CAF. (2005). *Biotecnología para el uso sostenible de la biodiversidad. Capacidades locales y mercados potenciales*. Recuperado el 18 de febrero de 2018, de Publicaciones Corporación Andina de Fomento: <http://publicaciones.caf.com/media/1275/99.pdf>.
- Cao, G., Alessio, H., Cutler, R. (1993). Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine*, 14, 303-311.
- Capó, M.C. (2002). *Principios de ectoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente*. (1ª ed.). México:McGraw-Hill de España.
- Carocho, M., & Ferreira, I. C. (2013). A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food and Chemical Toxicology*, 51, 15-25.
- Carrer Development Center/Baroid Corporation. (1989). *Química de las arcillas. Conceptos y Prácticas de perforación, Fase III*, 1-7.
- Casado, C., Benezra, M., Colmenares, O., & Martínez, N. (2001). Evaluación del bosque deciduo como recurso alimenticio para bovinos en los llanos centrales de Venezuela. *Zootecnia Trop*, 19(2), 139-150.
- Cassidy, F., & Le Page, R. (2002). *Dictionary of Jamaican English*. (2ª ed.). USA: University of West Indies press.
- Castillo, G. (2004). *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. (1ª ed.). Ottawa, México: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo.
- Castro Mandujano, N., Yépez, A. M., & Pastor de Abram, A. (2013). Comparación de tres métodos para determinar el porcentaje de taninos con el método de la norma ASTM D6401 aplicado para la "tara", "quinual", "mimosa" y "pino". *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(4), 381-387.

-
- Cecconello, G., Benezra, M. & Obispo, N. (2003). Composición química y degradabilidad ruminal de los frutos de algunas especies forrajeras leñosas de un bosque seco tropical. *Zootecnia Tropical UCV*. 21, (2),149-163.
- CEPAL, N., & UNICEF. (1993). Cambios en el perfil de la familia: la experiencia regional. CEPAL.
- Chanda, S., & Dave, R. (2009). In vitro models for antioxidant activity and some medicinal plants possessing antioxidant properties, *Afri. J. Microbiol, Res*, 3,13.
- Chandrasekharan, C., Frisk, T., & Campos, J. (1996). Desarrollo de productos no madereros en America Latina y El Caribe. Serie Forestal N°5; 70. <https://www.fao.org>.
- Chow, S., & Steiner, P. R. (1978). Determination of Resorcinol Content in Phenol-Resorcinol-Formaldehyde Resins by Infrared Spectrometry. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 32(4),120-122.
- Chung, K. T., Wong, T. Y., Wei, C. I., Huang, Y. W., & Lin, Y. (1998). Tannins and human health: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 38(6), 421-464.
- Collins, G. (1971). Oil and gas wells. Potential polluters of the environment. *J. Water Pollut. Control Fed*, 43: 2383-2393.
- Courtemach, D. L., Davies, S. P., & Laverty, E. B. (1989). Incorporation of biological information in water quality planning. *Environmental Management*, 13, 35-41.
- CSIR (1950). The wealth of India. A dictionary of Indian raw materials and industrial products. Raw materials. Volume 2: C. Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, India. 427.
- Cunill, P. (1995). Ciudad venezolana y medio ambiente en el siglo XIX. *Anales de Geografía de la Universidad Complutense, Madrid, España*. No. 15, 247-256.
- Cyclopedia of India (1873). *Cyclopedia of India and Eastern and Southern Asia, commercial, industrial, and scientific: products of the mineral*,

vegetal and animal kingdoms. Useful arts and manufactures. (2^a ed.). London: the Scottish & Adelphi presses. Documento en línea, recuperado de: <https://www.book.google>.

Darley, H.C.H. (1957). A test for degree of dispersion in drilling muds. Trans, AIME 210, 93-96.

Darley, H.C.H., & Gray, G.R. (1988). Composition and properties of drilling and completion fluids. (5^a ed). Houston, Texas: Gulf Publishing Company.

Daugherty, F.M. (1951). Effects of some chemicals used in oil well drilling on marine animals. Sewage Ind. Wastes. 23:1282-1287.

De Beer, J. H., & McDermott, M. J. (1989). The economic value of non-timber forest products in Southeast Asia: with emphasis on Indonesia, Malaysia and Thailand. The economic value of non-timber forest products in Southeast Asia: with emphasis on Indonesia, Malaysia and Thailand.

De Bruyne, T., Pieters, L., Deelstra, H., & Vlietinck, A. (1999). Condensed vegetable tannins. Biochemical Systematics and Ecology. Vol. 27, 445-459.

De Hoyos-Martínez, P.L., Merle, J., Labidi, J., Charrier, F. (2009). Tannins extraction: a key for their valorization and cleaner production. Journal of Cleaner Production, 1138-1155.

De la Lanza, E. G., Hernández, P. S. y Carbajal, P. J. (2000). Organismos indicadores de la calidad del agua y de la contaminación (bioindicadores). Plaza y Valdés, México, 633.

De Lima, B. (2001). Exportaciones corianas: el grano de oro (1875-1935). Tierra Firme. Rev. De Historia y Ciencias sociales, Caracas, Venezuela. Año 19, Vol. XIX, No. 74, 285-300.

Deepakkuman, R., & Ramanan, S. (2016). Flowering and fruiting phenology of *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd. Indian Journal of Hill Farming, 29(I), 72-78.

Di Toro, D.M., McGrath, J.A., & Stubblefield, W. A. (2007). Predicting the toxicity of neat and weathered crude oil: Toxic potencial and the toxicity of saturated mistures. Environment Toxicology and Chemistry, 26(1): 24-36.

-
- Drilling Waste Management Information System website. (2004). Documento en línea. Disponible en: <https://www.ead.anl.gov/dwm>. Consulta: 14 abril, 2013.
- Edelmann, A., & Lendl, B. (2002). Toward the optical tongue: Flow-through sensing of tannin protein interactions based on FTIR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 14741-14747.
- EIFAC (European Inland Fisheries Advisory Commission). (1965). Water quality criteria for European freshwater fish. Report on finely divided solids and inland fisheries. *Air water Pollut*, 9:151-168.
- Engelmann, W. H., Terichow, O., Selim, A. A. (1967). Zeta potential and pendulum sclerometer studies of granite in a solution environment. *US Bur. Mines Report of investigations*, 7048.
- Falcão, L., & Araújo, M. E. (2013). Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*, 14(6), 499-508.
- Falconer, J. (1990). The major significance of minor forest products: examples from West Africa. *Appropriate Technology (UK)*, 17(3), 13-16.
- Falk, M.R., & Lawrence, M.J. (1973). Acute toxicity of petrochemical drilling fluids components and wastes to fish. Canada, Dept. Environ., Fish. Mar. Serv, Dir. Rep. No. CEN-73-1.
- Products viscosity (s.f). Viscometer model 35 Instruction Manual. Houston, Texas, EE.UU. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fann.com>.
- FAO (1999). Directrices para la ordenación de los bosques. Producción de madera. FAO, Roma; 330 pp. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.
- FAO (2000). The state of food and agriculture. Lessons from past 50 years, 1-353. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.
- FAO (2002). La reducción de la pobreza y el hambre: la función fundamental de la financiación de la alimentación, la agricultura y el desarrollo rural. 37 pp. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.

- FAO (2015). Evaluación de los recursos forestales. ¿Cómo están cambiando los bosques del mundo? (2ª ed.). Roma: Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org/forest-resources-assessment/es/>
- FAO (2016). State of the world's forests. Forests and agriculture: land-use challenges and opportunities, Roma, 126. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.
- FAO/Yogyakarta (1995). Report of the international expert consultation on non-wood forest products. Yogyakarta, Indonesia, NWFP N°3 FAO; 465.
- Farrington, J. Slater, R., & Holmes, R. (2004). Social Protection and Pro-poor Agricultural Growth: What Scope for Synergies? Natural Resource Perspectives 91. ODI, London.
- Feldsime, P., Abeyta, C., & Andrews, W.H. (2002). AOAC International methods committee guidelines for validation of qualitative and quantitative food microbiological official methods of analysis. Journal of AOAC international, 25(5), 1187-1200.
- Fernández, K., & Agosin, E. (2007). Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier transform mid-infrared spectrometry. J. Agric. Food Chem, 55, 7294-7300.
- Ferrate, J. G. (1981). Fate and effects of whole drilling fluids and fluid components in terrestrial and freshwater ecosystems: a literature review. U.S. Environmental Protection Agency, 50.
- Ferreira, D., & Bekker, R. (1996). Oligomeric proanthocyanidins: naturally occurring o-heterocycles. Natural product reports, Vol.13, 411-433.
- Ferreira, F., de Álvarez, L.R., Álvarez, A., Bethencourt, A., & Galíndez, R. (2015). Efecto antihelmíntico del tanino del dividive (*Caesalpinia coriaria*) en ovinos en crecimiento, Revista Científica, 25(6), 446-452.
- FIDA (2004). Fondo Internacional de Desarrollo Agrícola. Informe anual. Dar a los pobres de las zonas rurales la oportunidad de salir de la pobreza, 66 pp. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.

-
- Fore, L. S., Karr, J. R., & Wisseman, R. W. (1996). Assessing invertebrate responses to human activities: evaluating alternative approaches. *Journal of the North American Benthological Society*, 212-231.
- Friedheim, J. E., & Conn, H. L. (1996). Second generation synthetic fluids in the North Sea: are they better?, SPE 35061.
- Gallo, D., Merendino, A., Keizer, L., & Vittozzi, L. (1995). Acute toxicity of two carbamates on the guppy (*Poecilia reticulata*) and zebrafish (*Brachydanio rerio*). *The Science of Total Environment*. 171, 131 – 136.
- Gamboa, M., Reyes, R., & Arrivillaga, J. (2008). Macroinvertebrados bentónicos como bioindicadores de salud ambiental. *Boletín de Malariología y salud ambiental*, XLVIII (2), 109-120.
- García, C. & Polanía, J. (2007). Marco conceptual para productos no maderables del bosque en manglares de Colombia. *Gestión y Ambiente*; 10(2), 169-178.
- García, I., Moreno, A., & Hidalgo, B. (2002). Composición química de la Vid Palieri. *Rev. Fac. Agron. LUZ*. 19, 332-337.
- García, V.E. (2008). Estabilitat de la dolomita en el Medi de la Pasta Pòrtland: Aplicació a la Fabricació de Formigons amb Arids Dolomities. PhD. Thesis, University of Barcelona, España.
- Gates, W. P., & Bouazza, A. (2009). Bentonite transformations in strongly alkaline solutions. *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 28, Issue 1-7, 287-297.
- GESAMP. (2002). Group of experts on the scientific aspects of marine environmental protection. Hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships. REPORTE No. 64. London: IMO/FAO/UNESCO±IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP). Documento en línea, recuperado de: <https://www.gesamp.org>.
- Getliff, J. M., Bradbury, A. J., Sawdon, C. A., Candler, J. E. & Loklingholm, G. (2000). Can advances in drilling fluid design further reduce the

environmental effects of water and organic-phase drilling fluids?, SPE 61040. 1-6.

Giurginca, M., Badea, N., Miu, L., & Mechea, A. (2007). Spectral technics for identifying tanning agents in the heritage leather items. *Rev. Chim*, 58, (9), 923.

Growcock, F. B., Curtis, G. W., Hoxha, B., Brooks, W. S., & Candler, J. E. (2002). Designing invert drilling fluids to yield environmentally friendly drilled cuttings, IADC/SPE 74474.

Google (s.f). [Mapa estado Anzoátegui-Venezuela]. Recuperado 2019 en: <https://google.co.ve/maps>.

Guideline, I. H. T. (2005, November). Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1). In International conference on harmonization, Geneva, Switzerland, (Vol. 11).

Gülçin, İ., Huyut, Z., Elmastaş, M., & Aboul-Enein, H. Y. (2010). Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(1), 43-53.

Hagerman, A., & Butler, L.(1991). Tannins and Lignins. Herbivores: their interactions with secondary plant metabolite. In: Rosenthal, G.A. and Berenbaum, M.R., Eds., *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*, Vol. I: The Chemical Participants. New York: Academic Press.

Halliwel, B. (1990). How to characterize a biological antioxidant. *Free radical research communication*, 9(1), 1-32.

Halliwel, B., Gutteridge, J.M., & Arvoma, O.I. (1987). The deoxyribose methods a simple "test-tube" assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals. *Analytical Biochemistry*, 165:215-219.

Harborner, J.B., & Baxter, H. (1999). *The handbook of natural flavonoids*. Wiley, Chichester, UK.

Haroun, M., Khirstova, P., & Covington, T. (2013). Tannins characterization of same indigeneus and exotic woody plant species and two agricultural crops

-
- in sudan. Journal of Forest products & industries, 2, (6), 38 – 46. Mimosa (Acacia meamsii y Acacia dealbata).
- Hartog, J. (1968). Curaçao: from colonial dependence to autonomy. De wit, inc, Aruba, 424pp.
- Haslam, E. (1989). Plant polyphenols. Vegetable tannins revisited. Cambridge University Press.
- Haslam, E. (1996). Natural Polyphenols (vegetable tannins) as Drugs: possible modes of actions. J. Nat. Prod, 59: 205-215.
- Hauser, E. A., & Reed, C. E. (1937). The thixotropic behavior and structure of bentonite. J. Phys. Chem, 41, 910-934.
- Hellawell, J. (1986). Biological indicators of freshwater pollution and environmental management. London and New York: Elsevier Applied Science, 546.
- Hemingway, R. (1989). Chemistry and significance of condensed tannins. Plenum Press, NY, 83.
- Henrique, A., Machado, G. y Parra, D. (1965). El mangle como aditivo a los lodos de perforación. Trabajo de grado, no publicada. Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo, Venezuela.
- Hetherington, H. A. (1963). Drilling muds for mineral drilling and water-well construction, In: Grouts and drilling muds in engineering practice: Symposium. Butterworths, London, 206-210.
- Hollingsworth, J. W., & Lockhart, R. A. (1975). Fish toxicity of dispersed clay drilling mud deflocculants. In: Environmental aspects of chemical use in well-drilling operations, 113-123 pp. EPA-560/1/75-004.
- Hon, D.M., & Shiraisshi, N. (2001). Wood and cellulosic chemistry. (2^a ed.). New York.
- Hoyos, J. (1990). Los arboles de Caracas.. Monografía No.24. (3^a ed.). Caracas, Venezuela: Sociedad de Ciencias Naturales La Salle.

-
- Huang, D., Ou, B., & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(6), 1841-1856.
- Hudson, C. (1999 a). Evaluation of drilling rig fluids handling systems: an integrated fluids management approach. *Offshore Magazine*.
- Hudson, C., & Nicholson, S. (1999b). Integrated fluids approach cuts waste, costs in Texas wildlife refuge. *Petroleum Eng. International*. 37-41.
- Hummel, D. O., & Sholl, F. (1998). *Atlas of polymer and plastics analysis* (2^a ed.). Munich, Germany: Carl Hanser Verlag.
- Iannacone, J., & Alvarino, L. (1998). Ecotoxicidad aguda del zinc sobre el "guppy" *Poecilia reticulata*. *Wiñay Yachay*, 2(3): 67-74.
- IPIECA. (2009). International Petroleum Industry Environmental Conservation Association Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry. Documento en línea, recuperado de: <https://www.ogp.org.uk/pubs/396>.
- Isaza, J. H., Veloza, L.A., Guevara, C.A., Ávila, Y.P., y Díaz, O. (2005). Estimación espectrofotométrica de fenoles totales en especies de la familia melastomataceae. *Actual Biol Vol*, 27 (Supl. 1), 75-79.
- Ismali, A.R., Norddin, M.M., Latefi, N.A., Oseh, J.O., Ismail, I., Gbadamosi, A.O., & Agi, A.J. (2020). Evaluation of a naturally derived tannin extracts biopolymer additive in drilling muds for high-temperature well applications. *Journal of Petroleum, Exploration and Production technology*, 10(2), 623-639.
- ISO 10414-1. (2008). Petroleum and natural gas industries field testing of drilling fluids. Part 1: water-based fluids. (2^a ed.). USA: ISO/TC 67/SC 3 Drilling and completion fluids, well cements and treatment fluids Technical Committee.
- ISO 10416. (2008). Petroleum and natural gas industries field testing of drilling fluids. Section 14: Deflocculation test for thinner evaluation, 41-46.
- ISO 3310-1: (1982). Test sieves. Technical requirements and testing. Part 1. Test sieves of metal wire cloth.

-
- ISO 8692. (2004). Water quality – freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae.
- ISO 9648 (1988). Sorghum. determination of tannin content.
- Jacob, R.A. (1995). The integrated antioxidant system. *Nutrition Research*, 15(5), 755-766.
- Jaganyi, D., Altaf, M., & Wekesa, I. (2013). Synthesis and characterization of whisker-shaped MnO_2 nanostructure at room temperature. *Applied Nanoscience*, 3(4). 329-333.
- Jansen, P.C., & Cardon, D. (2005). Plant Resources of Tropical Africa 3. Dyes and tannins. Programme PROTA of Prota foundation. Wageningen, Netherlands: Backhuys Publishers.
- Jessen, F. W. (1963). The mechanism of absorption of lignosulfonates on clay suspensions, *SPE* 492, 267-273.
- Johnson, A. L. and Norton, F. H. (1941). Fundamental study of clay: II, Mechanism of deflocculation in the clay – water system. *Journal Ceramic Soc*, 24, (2), 64 – 69.
- Jones, M. G., Hartog, J. J. and Sykes, R. M. (1996). Environmental performance indicators-the line and management tool. *SPE* 35953.
- Kandil, F.E. (1999). Phenolics and flavonoids from *Haematoxylon campechianum*. *Phytochemistry*, 51(1): 133-134.
- Karadag, A., Ozcelik, B., & Saner, S. (2009). Review of methods to determine antioxidant capacities. *Food analytical methods*, 2(1), 41-60.
- Khanbabaei, K., & Van Ree, T. (2001). Tannins: classification and definition. *Nato. Prod. Rep.* 18, 641-649.
- Khodja, M., Canselier, J. P., Bergaya, F., Fourar, K., Khodja-Saber, M., Cohaut, N., & Benmounah, A. (2010a). Shale problems and water-based drilling fluid optimization in Hassi Messaoud Algerian oil field. *Appl. Clay Sci*, 49, 383-393.

-
- Khodja, M., Khodja-Saber, M., Canselier, J. P., Cohaut, N., & Bergaya, F. (2010b). Drilling fluid technology: Performances and environmental considerations, 27-256. Documento en línea, recuperado de: <https://www.intechopen.com>,
- Khouryieh, H.A., Herald, T.J., Aramouni, F., & Alavi, S. (2007). Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, 40(7), 883-893.
- Kinsella, J.E., Frankel, E., German, B., & Kanner, J. (1993). Possible mechanism for the protective role of the antioxidant in wine and plant foods. *Food Technology* 47, 85.
- Klein, A. A. (1919). The constitution and hydration of Portland cement. *Transactions of the Faraday Society*, 14, 14-22.
- Koch, G. H., Brongers, M. P., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., & Payer, J. H. (2002). Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States; NACE International: Houston, TX, USA. No. FHWA-RD-01-156, 1-12.
- Kolthoff, I.M., & Sandell, Mehan, E. B., & Bruckentein, S. (1972). Análisis químico cuantitativo. (4^a ed.). Buenos Aires: Editorial Nigar, srl.
- Koorgol, R., Mahdeloci, S., Porkareh, M. H., Saman, P. G., & Shakouri, M. J. (2011). Presenting operational strategies for reducing drilling wastes as the first phase of waste management. *Annals of Biological Research*. 2, (1), 241-243.
- Lambert, F., Milas, M., & Rinaudo, M. (1982). Gel permeation chromatography of the xanthan gum using a light scattering detector. *Polymer Bulletin*, 7, 185-189.
- Land, B. (1974). The toxicity of drilling fluid componebts to aquatic biological systems. A literature review. *Mar. ser. Res. Dev. Tech*, rep. 487, 33.
- Larreal, E., Bandeira, A., & Pérez, M. A. (1992). 100% oil liquid phase drilling fluids for deep wells, SPE 23734. 441-446.
- Larsen, D. H. (1946). Colloidal features of drilling fluids. *Colloid Chemistry*. 6, 509-530.

-
- Laws, A. E. (1981). *Aquatic Pollution*. Wiley Interscience Publication, EE.UU, 482.
- Lee, D.G., & Pérez-Benito, J.F. (1985). Oxidation of hydrocarbons. Autocatalysis during the oxidation of 1-tetradecane by methyltributylammonium permanganate. *Canadian Journal of Chemistry*, 63(6):1275-1279.
- Lei, Y., Tang, Z., Liao, R., & Guo, B. (2011). Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide. *Green Chemistry*, 13(7), 1655-1658.
- Lepoitevin, M., Jaber, M., Guégan, R., Janot, J. M., Dejardin, P., Henn, F., & Balme, S. (2014). BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. *Applied Clay Science*, 95, 396-402.
- Lewoyehu, M., & Amare, M. (2019). Comparative evaluation of analytical methods for determining the antioxidant activities of honey: A review. *Cogent Food & Agriculture*, 5(1), 1685059.
- Liang, N., & Kitts, D. D. (2014). Antioxidant property of coffee components: assessment of methods that define mechanisms of action. *Molecules*, 19(11), 19180-19208.
- Linares, J. y Huertas, F. (1969). Reología de suspensiones de minerales de la arcilla. *Bol. Soc. Esp. Cerámica*, Vol. 8 (6), 635-643.
- Litescu, S. C., Eremia, S. A., Tache, A., Vasilescu, I., & Radu, G. L. (2014). The use of oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assays in the assessment of beverages' antioxidant properties. In *Processing and impact on antioxidants in beverages* (pp. 245-251). Academic press.
- Logan, W.J., Sprague, J.B., & Hicks, B.D. (1973). Acute lethal toxicity to trout of drilling fluids and their constituent chemicals as used in the Northwest Territories, in: Falk, M.R. and Lawrence, M.J. 1973. Acute toxicity of petrochemical drilling fluids components and wastes to fish. Canadá, Dept Environmental Fish. Mar. Serv., op. Dir. Rep. No. CENT-73-1.

- Lokeswariri, N., Sujatha, P., & Lokeswariri, N. (2011). Isolation of tannins from *Caesalpinia Coriaria* and effect of physical parameters. *International research Journal of Pharmacy*, 2(2), 146-152.
- López Camacho, R. (2008). Productos forestales no maderables: importancia e impacto de su aprovechamiento. *Colombia forestal*, 11(1), 215-231.
- Luján de Fabricius, A. (2000). Las algas, indicadores de la calidad del agua. *Interciencia*, Rio cuarto, 4(4), UNRC.
- Lummus, J. L., & Azar, J. J. (1986). *Drilling fluids optimization: a practical field approach*. (1^a ed.), Oklahoma, EE.UU: Penn Well Publishing Company.
- M. del Álamo, Nevares, I., Cárcel, L. M. (2006). Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems. *Analytica Chimica Acta*, 563, 223-228.
- MacDonald-Wicks, L. K., Wood, L. G., & Garg, M. L. (2006). Methodology for the determination of biological antioxidant capacity in vitro: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(13), 2046-2056.
- Manual Zeta-Meter, Inc (1993). *Everything you want to know about Coagulation & Flocculation*, 4TH edition, 37 pp.
- Marshall, E., Rushton, J., & Schreckenberg, K. (2006a). *Métodos de investigación de la comercialización de PFNM. Herramientas prácticas para investigar la comercialización exitosa de PFNM. Un manual de métodos*, 81 pp. Documento on-line, disponible en: <https://odi.org>.
- Marshall, E., Schreckenberg, K., & Newton, A. (2006b). *Comercialización de productos forestales no maderables: factores que influyen en el éxito. Conclusiones del estudio de México y Bolivia e implicaciones políticas para los tomadores de decisión*. Cambridge, UK: PNUMA.
- Martínez-Valverde, I., Periago, M. J., y Ros, G. (2000). Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta, *ALAN*, Vol., 50, (1).
- Mata-Pérez, F., & Pérez-Benito, J.F. (1985). Identification of the product from the reduction of permanganate ion by trimethylamine in aqueous phosphate buffers. *Canadian Journal of Chemistry*, 63(4):988-992.

-
- Matill, H.A. (1947). Antioxiđan, *Annu Rev. Biochem*, 16:177-192.
- Maxson, E., Rooney, L., & Johnson, J. (1973). Inhibition of enzymes by extracts and isolated polyphenols of sorghum grain. In *Cereal Science Today*, 8(9).
- Mayorca, E.S. (2015). Una comunidad organizada puede ser productiva. *Revista Gumilla*. Documento en línea, recuperado de: <https://www.gumilla.org/biblioteca/bases>.
- McKee, J.E., & Wolf, H.W. (1963). Water quality criteria. The Resource Agency of Calif. (2ª ed.). California, USA: State Water Quality Control Board, Pub. No. 3A.
- McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.
- McSweeney, C.S., Palmer, B., McNeill, D.M., & Krause, D.O. (2001). Microbial interactions with tannins nutritional consequences for ruminants. *Animal Feed Science and Technology*, 91 (1-2), 83-93.
- Meng, X., Zhang, Y., Zhou, F., & Chu, P.K. (2012). Effects of carbon ash on rheological properties of water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol.100, 1-8.
- Mering, J. (1946). On the hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc*, 42B, 205-219.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1995). *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. (3ª ed.). Aravaca: McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.
- Meyers, K.J., Swiecki, T.J., & Mitchell, A.E. (2006). Understanding the native Californian diet: Identification of condensed and hydrolyzable tannins in tanoak acorns (*Lithocarpus densiflorus*). *J Agric Food Chem*, 54(20): 7686-7691.
- Michel, J., Jourdes, M., Silva, M. A., Giordanengo, T., Mourey, N., & Teissedre, P. L. (2011). Impact of concentration of ellagitannins in oak wood on their levels and organoleptic influence in red wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(10), 5677-5683.

- Mohana, D. C., & Raveesha, k. A. (2006). Anti-bacterial activity of *Caesalpinia Coriaria* (Jacq.) Willd against plant pathogenic *xanthomonas* pathovars: an eco-friendly approach. *Journal of Agricultural Technology*, 2(1), 317-327.
- Monaghan, P.H., McAuliffe, C.D., & Weiss, F. T. (1976). Environmental aspects of drilling mudsand cuttings from oil and gas extraction operations in offshore and Coastal waters. Offshore operators Committee, New Orleans.
- Montgomery, D.C. (2003). *Diseño y Análisis de Experimentos*. (1ª ed.). México: Limusa Wiley.
- Moore, P. L. (1974). *Drilling practices manual*. (1ª ed.). Tulsa, Oklahoma: The Petroleum Publishing Company.
- Moorhouse, R., Walkinshaw, M., & Arnott, S. (1977). Xanthan gum – molecular conformation and interactions. In *Extracellular Microbial Polysaccharides*, edited by Paul A. Sandford. ACS Symposium Series, no. 45. Washington, D.C.: American Chemical Society, 90-102.
- Mukerji, AK. (2006). La importancia de productos forestales no maderables (PFNM) y las estrategias para el desarrollo sostenible (en línea). Nueva Delhi, IN, FAO. Disponible en http://www.redpfnm.d/documentos/importancia_pfnm.pdf 217-236 pp
- NAFRI (2006). National Agriculture and Forestry Research Institute/FAO. The importance, role and value of NWFP for laotion food security, nutrition and livelihoods. 15 pp. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org//forestry>.
- Nakagawa, K., & Sugita, M. (1999). Spectroscopic characterization and molecular weight of vegetable tannins. *J.Soc. Leather Tech. Chem*, 83 (5), 261-264.
- Norrish, K. (1954). The swelling of montmorillonite. *Discuss Faraday Soc*, 18, 120-134.
- Odenbaugh, M. L., & Ellman, R. C. (1967). Leonardite and other materials as drilling fluid dispersants and viscosity control agents. Report of

-
- investigation 7043. United States department of the interior. Bureau of Mines. 1-22.
- Odum, E. P. (1972). *Ecología*. (3ª ed.). Ciudad de México, México: Nueva Edit. Interam.
- Odum, E.P. (1984). Properties of agroecosystems. En: Lowrance R, BR Stinner & House Eds. *Agricultural Ecosystem: Unifying concepts*. New Cork: J Willey & Sons.
- OECD (1984). Organization for Economic Cooperation and Development. Earthworm, acute toxicity test. Guideline for testing of chemicals, No. 201, 9.
- OECD (1998). Organization for Economic Cooperation and Development. Guideline for testing of chemicals: *Daphnia magna* reproduction test, No. 211, 1-21.
- OECD (2003). Organization for Economic Cooperation and Development. Guideline for Testing of Chemicals. Fish, acute toxicity test of *Mamnea siamensis*, *Polygonum stagninum* and *Diospyros diepenhorstii*. *Phytochemistry*, 28(7): 1827-1830.
- OECD (2014). Organization for Economic Cooperation and Development. Guideline for Testing of Chemicals. Freshwater Alga and Cyanobacteria growth inhibition test, No. 201, 25p
- OGP (2003). "Environmental Aspects of the Use and Disposal of Non Aqueous Drilling Fluids Associated with Offshore Oil & Gas Operations," report no. 342, prepared by the Non-Aqueous Drilling Fluids Task Force for the International Association of Oil & Gas Producers, May. Documento en línea, recuperado de: <https://www.ogp.org.uk/pubs/342.pdf>.
- Okuda, T. (1980). Ellagitannins of the casuarinaceae, stachyuraceae and myrtaceae. *Phytochemistry*, 21(12): 2871-2874.
- Okuda, T., Yoshida, T., & Hatano, T.(1995). Hydrolyzable tannins and related polyphenols. *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Progress in the chemistry of organic natural products*, 66: 1-117.

- Olmedo-Juárez, A., Briones-Robles, T.I., Zaragoza-Batista, A., Zamilpa, A., Ojeda-Ramírez, D., de Gives, P.M., & River-Pérez, N. (2019). Antibacterial activity of compounds isolated from *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd against important bacteria in public health. *Microbial Pathogenesis*, 136, 103660.
- Olphen, H.V. (1977). An introducción to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists and soil scientists. (2^a. ed.). USA: Gulf professional Publishing.
- OMS (2011). Quality control methods for herbal materials. Geneva, Switzerland: WHO Press.
- OSHAStandard29CFR1910.1200. Documento en línea, recuperado de: <https://www.osha.gov/pls/publications>.
- OSPAR (2001).Annual report of commission. London, UK: OSPAR Commission. Documento en línea, recuperado de: <https://www.ospar.org>. Consulta en agosto, 2018.
- Ossipov, V. (2003).Gallic acid and hydrolysable tannins are formed in birch leaves from an intermediate compound of the shikimate pathway. *Biochemical Systematics and Ecology*, 31(1): 3-16.
- Oswald, R.J., Knox, D.A., & Monem, M.R. (2006). Taking nonda maging fluids to new extremes: formate-based drilling fluids for high-temperature reservoirsin, SPE international symposium and exhibition on formation damage control.
- Oszmianski, J. (2007). Antioxidant tannins from Rosaceae plant roots. *Food Chemistry*, 100(2): 579-583.
- Ou, B., Hampsch-Woodill, M., & Prior, R. L. (2001). Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(10), 4619-4626.
- Oxford, W., & Foss, R. (1958). Corrosion of oil and gas well equipment. API.
- Ozkan, C.K.,Ozgunay,H., & Kalender, D. (2015). Determination of antioxidant properties of commonly used vegetable tannins and their effects on

-
- prevention of Cr (VI) formation. *Journal of the society of Leather technologists and Chemists*, 99(5), 245-249.
- Ozgunay, H., Sari, O., & Tozan, M. (2007). Molecular investigation of valonea tannin. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 102, 154-157.
- Palmqvist, L., Lyckfeldt, O., Carlström, E., Davoust, P., Kauppi, A., Holmberg, K. (2006). Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 274, 100-109.
- Parekh, J., & Chanda, S. (2007). Antibacterial and phytochemical studies on twelve species of Indian medicinal plants. *Afr. J. Biomed. Res.*, 10:175-181.
- Part of your world* (s.f). Documento en línea, recuperado desde: <https://www.tannins.org>
- Pascual, O., Vignault, A., Gombau, J., Navarro, M., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., & Zamora, F. (2017). Oxygen consumption rates by different oenological tannins in a model wine solution. *Food chemistry*, 234, 26-32.
- Patel, A., Stamatakis, E., Young, S., & Stiff, C. (2002). Designing for the future – A review of the design, development and inhibitive water-based drilling fluid.
- Paulsen, J. E., Saasen, A., Jensen, B., Thore Eia, J., & Helmichsen, P. (2002). Environmental advances in drilling fluid operations applying a total fluid management concept. *AADE*.
- Peña, R. (2007). Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensados e hidrolizables. Análisis de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de resinas fenólicas de tipo novolacas modificadas con dichos extractos. Tesis doctoral, escuela Universitaria Politécnica, País Vasco, España.
- Peñarrieta, M. (2015). Phenolic compounds in food#. *Revista Boliviana de Química*, 31(2).
- Pérez, M. A., & Colina, R. A. (2015, November). Rheological behavior of water-based drilling fluids contaminated with gypsum (CaSO₄) using

Unmodified dividivi tannins (*Caesalpinia coriaria*) as deflocculant agent. In SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Society of Petroleum Engineers.

Pérez, M. A., Rengifo, R., Pereira, C., & Hernández, V. (2017). Dividivi tannins: an ecological product for water-based drilling fluids. *Environment, development and sustainability*, 19(5), 1815-1829.

Pérez-Cisneros, M.A., Rengifo, R., Álvarez, A., De Giner, G. F. (2019). Proposal integral use of Divi-divi fruits (*Caesalpinia coriaria*) in the scope: oil well drilling, fodder and social development. *Banat's Journal of Biotechnology*, 10 (19), 11-19.

Peters, C. M. (1996). Observations on the sustainable exploitation of non-timber tropical forest products. *Current Issues in non-timber forest products research*, Cifor-ODA, Bagor, Indonesia, 19-39.

Petit, N., Pineda, E. y Quijano, E. (2007). La Maracaibo hispana. Fundación y expansión de una ciudad-puerto. Venezuela, siglos XVI – XVIII. *Procesos Históricos*, VI, (012), 197-219.

Pinilla, G. (1998). Indicadores biológicos en ecosistemas acuáticos continentales de Colombia. Centro de investigaciones científicas. Fundación Universitaria de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, 67.

Pisoschi, A.M., & Negulescu, G. (2011). *Biochemistry & Analytical Biochemistry* 1 (1).

Pizzani, P., Matute, I., & De Martín, G. (1991). Composición fitoquímica y nutricional de algunos frutos de árboles de interés forrajeros de los llanos centrales de Venezuela. XIII Congreso venezolano de producción e industria animal.

Pizzani, P., Matute, I., Martino, G., Arias, A., Godoy, S., Pereira, L., & Rengifo, M. (2006). Composición fitoquímica y nutricional de algunos frutos de árboles de interés forrajero de los llanos centrales de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ciencias Veterinarias*, 47(2), 105-113.

Pizzi, A. (2008). Tannins: major sources, properties and applications. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 179-199.

-
- Pizzi, A., & Daling, G. (1980). Infrared spectrometrical determination of resorcinol content of tannin based Wood adhesives. *Holzforschung und Holzverwertung*, 32(2), 39-41.
- Pizzi, A., & Scharfetter, H. O. (1978). The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. *Journal of Applied polymer science*, Vol. 22, 1745-1761.
- Polat, H., Erko, F. U., Viran, R., & Koçak, O. (2002). Investigation of acute toxicity of beta-cypermethrin on guppies *Poecilia reticulata*. *Chemosphere*, 49, 39-44.
- Polhill, R.M. ((1990). Légumineuses. In: Bosser, J., Cadet, T., Guého, J. & Marais, W. (Editors). *Flore des Mascareignes*. Famille 80. The Sugar Industry Research Institute, Mauritius, l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer, Paris, France & Royal Botanic Gardens, Kew, Richmond, United Kingdom. 235.
- Popoola, L. T., Grema, A. S., Latinwo, G. K., Gutti, B., & Balogun, A. S. (2013). Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 35.
- Popović, B. M., Štajner, D., Slavro, K., & Sandra, B. (2012). Antioxidant capacity of cornelian cherry (*Cornus mas* L) - Comparison between permanganate reducing antioxidant capacity and other antioxidant methods. *Food Chemistry*, 134(2), 734-741.
- Porter, L. J. (1989). Tannins In: Harbone, J.B (Ed). *Methods in plant biochemistry: Plant Phenolics*. Vol.1, 389-419. London: Academic Press.
- Priatna, R., & Sjahroezah, A. (2000). Waste management: an approach to the management of drilling waste, *SPE 61249*, 1-7.
- Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(10), 4290-4302.

- Promperú (2011). Comisión de promoción del Perú para la exportación y el Turismo. Documento en línea, recuperado de: <https://www.siicex.gob.pe/promperu>.
- Prutt, J. and Hudson, C. (1998). Integrated approach optimizes results. American Oil and Gas Report, 86-91.
- Punto isobéctico (s.f). En Wikipedia. <https://www.wikipedia.org>.
- Pulido, A., Ávila, S. L., Estupiñan, S. T., & Gómez, A. C. (2005). Indicadores microbiológicos de contaminación de las fuentes de agua. Nova-Publicación científica, 3 (4), 69-79.
- Pulido, M.D.P.A., de Navia, S.L.Á., Torres, S. M. E., & Prieto, A. C. G. (2005). Indicadores microbiológicos de contaminación de las fuentes de agua. Nova, 3(4), 69-79.
- Quattrocchi, U. (1947). CRC world dictionary of plant names: commun names, scientific names, eponyms, synonyms and etymology. Vol. I A – C, 1-1700. Florida, EE.UU: CRC Press L.L.C. Documento en línea, recuperado de: <https://www.book.google.co.ve>. Consulta: 23 Marzo de 2012.
- Rabinowitz, B. (1985). The Role of Specific Substrate in Excess Biological Phos-phorus Removal. Ph.D Thesis. The University of British Columbia.
- Nureña-Velásquez, B., & Sagástegui, S. E. P. (2013). Efecto ecotoxicológico del plomo sobre la germinación y crecimiento radicular de *Raphanus sativus* y *Beta vulgaris* en condiciones de laboratorio. SCIENDO, 16(1).
- Ramnath, K., & Dyal, S. (2001). Implementing Waste Management Strategies. In SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference. OnePetro.
- Ramos, G.C. (2011). Petróleo, medio ambiente, cambio climático y seguridad: macondo, otra advertencia más. Nómadas. Critical Journal of Social and Juridical Sciences, 30 (2).
- Reddy, T., & Tammisshetti, S. (2004). Free radical degradation of Guar gum. Polymer Degradation and stability; 86:455-459.

-
- Reddy, T.T., & Tammishetti, S. (2004). Free radical degradation of guar gum. *Polymer Degradation and Stability*, 86(3), 455-459.
- Rice-Evans, C. Miller, N.J., & Paganga, G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Rad. Biol. Med.* 1, 20: 933-956.
- Rogers, W. F. (1953). Composition and properties of oil well drilling fluids. Houston, Texas, EE.UU: Gulf Publishing Co.
- Rosemberg, D., & Resh, V. (1993). Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrate. *Publication*, 420, 330-354.
- Rubio, A., Chica, E. & Peñuela, G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y competitividad*, 16(2), 211-223.
- Saenz, A. T., Elisia, I., Innis, S. M., Friel, J. K., & Kitts, D. D. (2009). Use of ORAC to assess antioxidant capacity of human milk. *Journal of food composition and analysis*, 22(7-8), 694-698.
- Salas, R. (2000). Fluidos de perforación. Trabajo de grado, Ingeniería química. Pto. La Cruz, Anzoátegui. Barcelona, Venezuela: Fondo editorial UDO-Anzoátegui. Documento en línea, recuperado de: ri.biblioteca.udo.edu.ve.
- Salehi, B., Martorell, M., Arbiser, J. L., Sureda, A., Martins, N., Maurya, P. K., & Sharifi-Rad, J. (2018). Antioxidants: Positive or negative actors?. *Biomolecules*, 8(4), 124.
- Salinas, M., & Edivar, N. (2011). ¿Qué es un bioindicador? Aprendiendo a partir del ciclo de indagación guiada con macroinvertebrados bentónicos. Propuesta Metodológica (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
- Samant, A. K. (2003). Corrosion problems in oil industry need more attention. Oil and Natural Gas Corporation Limited, 18th February.
- Sánchez, A. (1995). Leguminosas como potencial forrajero en la alimentación bovina. Falcón-Venezuela. FONAIAP Divulga, 56, 43-46.

- Sánchez-Moreno, C. (2002). Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *Food science and technology international*, 8(3), 121-137.
- Sayed, M., Shah, L. A., Khan, J. A., Shah, N. S., Khattak, R., & Khan, H. M. (2018). Competition Kinetics: An Experimental Approach. *Advanced Chemical Kinetics*, 79.
- Schnee, L. (1984). Plantas comunes de Venezuela. (8ª ed.). Caracas: Colección ciencias biológicas. Ediciones de la biblioteca UCV.
- Schofield, R.K. and Samson, H. R. (1952). The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption. *Commonwealth scientific & industrial research organization*, Melbourne, USA, 45-51.
- Scoones, I., Melnyk, M., & Pretty, J. N. (Eds.). (1992). The hidden harvest: wild foods and agricultural systems; a literature review and annotated bibliography.
- Seguin, A. (1796). Polyphenols in cereals and legumes. *Ann. De Chemie*, (20), 15.
- Shanley, P., Guillen, A., Pierce, A. R., & Laird, S. A. (Eds.). (2002). Tapping the green market: certification and management of non-timber forest products. Earthscan.
- Shaw, B. A., & Kelly, R.G. (2006). What is corrosion?. *Interface-Electrochemical Society*, 15(1), 24-27.
- Sheil, D. (2002). Why doesn't biodiversity monitoring support conservation priorities in the tropics?. *UNASYLVA-FAO*, 50-54. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.
- Sheley, B., Lehman, L., & Grieser, B. (2004). Holistic field evaluation improve prospect opportunities, *SPE* 88530, 1-15.
- Shimamura, T., Sumikura, Y., Yamazaki, T., Tada, A., Kashiwagi, T., Ishikawa, H., & Ukeda, H. (2014). Applicability of of dpph assay for evaluating the antioxidant capacity of food additives-interlaboratory evaluation study. *Analytical sciences*, 30 (7), 717-721.

-
- Siebert, U., & Elwert, G. (2004). Combating corruption and illegal logging in Benin, West Africa: Recommendations for forest sector reform. *Journal of Sustainable Forestry*, 19(1-3), 239-261.
- Simpson, J. P., Walker, T. O., & Jiang, G. Z. (1994). Environmentally acceptable water-based mud can prevent shale hydration and maintain borehole stability, IADC/SPE 27496.
- Skalle, P. (2013). *Drilling Fluids Engineering*. (4^a ed.). USA: Skalle&bookboon.com. Documento en línea, recuperado de: <https://bookboon.com>.
- Snively Jr, E. S. (1971). Chemical removal of oxygen from natural waters. *Journal of Petroleum Technology*, 23(04), 443-446.
- Snively, E.S., & Blount, F.E. (1969). Rates of reaction of dissolved oxygen with scavengers in sweet and sour brines. *Corrosion*, 25(10), 397-404.
- Soehartono, T., & Newton, A. C. (2001). Conservation and sustainable use of tropical trees in the genus *Aquilaria* II. The impact of gaharu harvesting in Indonesia. *Biological Conservation*, 97(1), 29-41.
- Soest, P. V., & Wine, R. H. (1967). Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV Determination of plant cell-wall constituents . *Journal of the Association of Official Analytical Chemicals*, 50(1), 50-51.
- Soler, P. E., Berroterán, J. L. y Gil, J. L. (2014). Valor de pastoreo de especies leñosas con vacunos en tres ecosistemas de los Llanos Altos Centrales de Venezuela. *Rev. Fac. Agron. (UCV)*, 40 (2), 51-57.
- Sonatrach, A. R. (2007). Drilling performance management system, SPE/IADC 107250. 1-11.
- Soto, R., Freer, J., & Baeza, J. (2005). Evidence of chemical reactions between di-and poly-glycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark. *Bioresource technology*, 96(1), 95-101.
- Sowunmi, S., Ebewe, o., Conner, A.H., & River, B.H. (1996). Fortified mangrove tannin-based plywood adhesive. *Journal of Applied polymer science*, Vol. 62, 577-584.

- Staff de Georgia Adopt-A-Stream (2004). Manual de Monitoreo Biológico y Químico en Arroyos. Georgia Adopt-A-Stream. Department of Natural Resources. Environmental Protection Division, 64.
- Standley, P.C., & Steyermark, J. A. (1946). Flora of Guatemala. Fieldiana: Botany. Vol. 24, part V. Published by Chicago Natural History Museum. Library of the University of Illinois, USA. 1-522.
- Stephan, C.E. (1977). Methods for calculating an LC50. In F.L. Mayer & J. L. Hamelink, eds. Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation, ASTM STP 634.
- Stilwell, C. T. (1991). Area waste-management plans for drilling and production operations. SPE 20713, 67-71.
- Sistema Nacional de Aduanas y de Administración Tributaria (s.f). Informes y publicaciones. <https://www.sunat.gob.pe>
- Susich, M., & Schwenne, M. W. (2004). Onshore drilling waste management: beneficial reuse of cuttings. SPE 86732, 1-11.
- Suter, J. L., Coveney, P.V., Anderson, R. L., Greenwell, H. C., & Cliffe, S. (2011). Rule based design of clay-swelling inhibitors. Energy e Environmental Science, (4), 4572-4586.
- Tannin: Part of your world (s.f). Part of your world. <https://www.tannins.org>.
- Tannin Corp. (s.f). Products by application. <https://www.tannincorp.com>.
- Teixeira, J., Gaspar, A., Garrido, E. M., Garrido, J., & Borges, F. (2013). Hydroxycinnamic acid antioxidants: an electrochemical overview. BioMed research international.
- Tewari D.D. y Campbell J.Y.. (1995). El auge de los productos forestales no madereros en la India. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/w2149s/w2149s06.htm>.
- Thévenon, M.F., Tondi, G., & Pizzi, A. (2010). Environmentally friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. Maderas. Ciencia y Tecnología. 12 (3), 253-257 pp. To freshwater organisms. Documento en línea, recuperado de: https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs.

-
- Ticktin, T., Nantel, P., Ramirez, F., & Johns, T. (2002). Effects of variation on harvest limits for nontimber forest species in Mexico. *Conservation biology*, 16(3), 691-705.
- Toka, B., & Toka, N. (2015). Preparing drilling fluid compositions for geothermal reservoirs. PWGC.
- Tronconis, J. G. (2000). El Añil: historia de un cultivo olvidado en Venezuela, 1767-1870. Tomo I. Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Barcelona, España.
- Tsimidou, M. (1998). Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect. *Ital. J. Food Sci.*; 2 (10): 99-116.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1987). Permit writer's guide to water quality-based permitting for toxic pollutants. Office water, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1991). Technical support document for water quality-based control. EPA-505/2-90-001 (PB91-127415). Office water, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2002). Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. (4^a ed.). Pennsylvania, Washington D.C., EPA – 821-R-02-013, 335.
- UNEP/WCMS (2014). United Nations Environmental Conservation Program/World Conservation Monitoring Service A global. Documento en línea, recuperado de: <https://www.unep.org>.
- Van Horn, W.M. (1964). Bioassay of spent sulfite liquor, lignosulfonate and their decomposition products. *Natl. Counc. Paper Ind. Air Stream impr. Tech. Bull*, No. 171.
- Van Leeuwen, C., Maas-diepeveen, J., Niebeek, G., Vergouw, W., Griffioen, P. and Luijken, M. (1985). Aquatic toxicological aspects of dithiocarbamates and related compounds. I. Short – term toxicity tests. *Aquatic Toxicology*. 7, 145 – 164.

- Van Oort, E. (1997). Physico-chemical stabilization of shale, SPE paper 37263, Houston, USA.
- Vázquez, G., Castro, G., González, I., Pérez, R., Castro, T. (2006). Bioindicadores como herramientas para determinar la calidad del agua. *Contacto*, 60, 41-48.
- Veil, J. A. (2002). Drilling waste management: past, present and future, SPE 77388, 1-7.
- Velázquez, V. E., & Vega, C. M. (2004). Los peces como indicadores del estado de salud de los ecosistemas acuáticos. *Biodiversitas*, 57, 12-15.
- Vertuani, S., Angusti, A., & Manfredini, S. (2004). The antioxidant and prooxidants network: an overview. *Current Pharmaceutical design*, 10(14), 1677-1694.
- Villada, Y., Gallardo, F., Erdmann, E., Casis, N., Olivares, L., & Estenoz, D. (2017). Functional characterization on colloidal suspensions containing xanthan gum (XGD) and polyanionic cellulose (PAC) used in drilling fluids for a shale formation. *Appl Clay Sci*, 149:59-66.
- Villanueva, C. (2007). *La tara el oro verde de los Incas*. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina, 163pp.
- Vrhovsek, U., Palchetti, A., Reniero, F., Guillou, C., Masuero, D., & Mattivi, F. (2006). Concentration and mean degree of polymerization of Rubus ellagitannins evaluated by optimized acid methanolysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(12), 4469-4475.
- Waghorn, G.C., & Shelton, I.D. (1995). Effect of condensed tannins in *Lotus pedunculatus* on the nutritive value of ryegrass (*Lolium perenne*) fed to sheep. *Journal of Agricultural Science. Cambridge*, 125:291-297.
- Waniska, R. D. (2000). Structure, phenolic compounds and antifungal proteins of sorghum caryopses. In *Technical and institutional options for sorghum grain mold management: proceedings of an international consultation*, 18-19.

-
- Washington, H. G. (1984). Diversity, biotic and similarity indices. A review with special relevance to aquatic ecosystems. *Water Research*, 18 (6), 653-694.
- Waterman, P. G., & Mole, S. (1994). *Analysis of phenolic plant metabolites*. Blackwell, Oxford.
- Watson, J.L., & Carney, L.L. (1977). U.S. Patent No. 4,059,533. Washington, DC US. Patent and Trademark Office.
- William, J. (1997). *Groundwater geochemistry, fundamentals and applications to contamination*. 70-71.
- Wong, J.L., Thornber, K., & Baker, N. (2001). Evaluación de los recursos de productos forestales no madereros. Experiencia y principios biométricos; 143 pp. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.
- Wright, J. S., Johnson, E. R., & DiLabio, G. A. (2001). Predicting the activity of phenolic antioxidants: theoretical method analysis of substituent effects and application to major families of antioxidants. *Journal of the American Chemical Society*, 123(6), 1173-1183.
- Wunder, S. (2001). *Incremental Technological Change and Forest Loss. Agricultural technologies and tropical deforestation*, CABI Publishing, NY, USA, 181 pp. Documento en línea, recuperado de: <https://www.cifor.org>.
- XIV Congreso Forestal Mundial (2015). *Dedaráción de Durban*. Sudáfrica. Documento en línea, recuperado de: <https://www.fao.org>.
- Yamamoto, M. (2008). Electric double layer effect (EDL) for the redox species in solution. Documento en línea, recuperado de: <https://www.chem.konan-u.ac.jp>.
- Yeh, C.C., & Gayazo-Paz, O. H. (2019). Análisis de los factores que permitieron la exportación de tara en polvo hacia China durante el período 2014 al 2017. *Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas*, 72pp.
- Yoshida, T., Ito, H., & Isaza, J.H. (2005). Pentameric ellagitannin oligomers in melastomataceous plants-chemotaxonomic significance. *Phytochemistry*, 66(17): 1972-1983.

- Zhao, H. D. (2006). Effects of extractions of extraction solvent mixtures on antioxidant activity. *J. Agric Food Chem*, 54, 7277-7286.
- Zuidema, P. A., & Boot, R. G. (2002). Demography of the Brazil nut tree (*Bertholletia excelsa*) in the Bolivian Amazon: impact of seed extraction on recruitment and population dynamics. *Journal of Tropical Ecology*, 18(1), 1-31.

EL AUTOR



El profesor Miguel Ángel Pérez Cisneros, es Químico de formación, egresado de la Universidad Central de Venezuela (UCV) en el año 1988. Realizó postgrados en economía industrial (especialización), (USM), Magister en ingeniería ambiental (UCAB), doctorado en ciencias de la ingeniería (UCV), y cursos nacionales e internacionales en el área de especialización.

A largo de su vida profesional se ha desempeñado en las áreas de: minería, químico-farmacéutica-alimentaria, ambiente, petróleo y docencia. En el área químico-farmacéutica se desempeñó como gerente de producto en la empresa Merck y en las áreas de ambiente y petróleo ha llevado a cabo investigaciones que han culminado en patentes de aplicación en la industria petrolera de Venezuela.

En este escrito, se plasma la investigación realizada por el autor en torno a los frutos del árbol de dividive (*Caesalpinia coriaria*), que son fuente de taninos hidrosolubles. Estos taninos no requieren de modificación química alguna para ser utilizados en las operaciones de perforación petrolera como aditivo defloculante atóxico en los fluidos de perforación base agua y se muestran los excelentes resultados obtenidos desde el punto de vista de su capacidad defloculante.

A lo largo de los capítulos del libro se presentan con profusión de detalles las bases del comportamiento químico de los taninos en general y del extraído de los frutos secos del árbol dividive en particular, motivación principal de la publicación. Este árbol es un producto forestal no maderero que prolifera en extensas áreas ocupadas de manera natural por esta especie vegetal, principalmente en las regiones oriental y centro-occidental del país. Se presentan las experiencias de laboratorio realizadas para llegar a los promisorios resultados del uso del tanino extraído del dividive como aditivo defloculante y antioxidante de los fluidos de perforación petrolera base agua. Así mismo las experiencias para la comprobación de su inocuidad ecotoxicológica, una propiedad que le confiere una ventaja competitiva frente a productos con impactos negativos sobre el ambiente. Se culmina el trabajo con un logro trascendente para confirmar los resultados de laboratorio, como fue la evaluación del comportamiento del tanino a escala de campo, aplicándolo en varios pozos petroleros en plena producción, los cuales estaban ubicados en la zona de Orocuai y Santa Rosa en las cercanías de la ciudad de Anaco.