

Detección de hidrocarburos en residuos de la actividad petrolera aplicando la resonancia paramagnética electrónica

Lisset Miquel González¹, Thais Hernández Gómez² y Marat R. Gafurov³.

¹ Ingeniera en Tecnologías Nucleares y Energéticas. Máster en Negocio de Petróleo y Gas. Centro de Investigación del Petróleo. La Habana, Cuba. Correo electrónico: lisset@ceinpet.cupet.cu.

² Licenciada en Microbiología. Máster en Negocio de Petróleo y Gas. Centro de Investigación del Petróleo. La Habana, Cuba. Correo electrónico: thaishg89@gmail.com.

³ Licenciado en Física. Doctor en Radiofísica. Universidad Federal de Kazán, Rusia. Correo electrónico: marat.gafurov@kfu.ru.

RESUMEN

Uno de los mayores problemas que enfrenta la industria petrolera es el tratamiento de sus residuos. Esta actividad se encuentra entre las más costosas y su efectividad depende fundamentalmente de las características de los residuos que se tratan. Los contaminantes por excelencia, en estos casos, son los hidrocarburos y su detección es vital para no incurrir en violaciones a las normas medioambientales. Los residuos están constituidos fundamentalmente por rocas que se extraen de los pozos y áreas cercanas. Técnicas como la microscopía electrónica y la difracción de rayos X se utilizan frecuentemente para la caracterización de la composición de los residuos, pero las mismas no brindan información sobre la presencia de hidrocarburos. Esta investigación tiene como objetivo detectar la presencia de hidrocarburos en muestras residuales de pozos aplicando como técnica principal la resonancia paramagnética electrónica. Se realizó el muestreo de residuales en la Franja Norte Petrolífera de Cuba. Se caracterizó la composición de los residuos utilizando los métodos convencionales. A partir de la técnica principal se estudiaron los espectros de las muestras de rocas y de la mezcla de hidrocarburos y

solventes extraídos de estas. Se obtuvieron los parámetros de dichos espectros y se detectaron hidrocarburos contaminantes. Se concluye que el método es efectivo en la detección de hidrocarburos en los residuos incluso luego de realizar un tratamiento con cloroformo. El centro paramagnético más abundante resultó el Mn²⁺ debido a la alta concentración de calcita y cuarzo en las muestras, seguido por el radical libre R⁺ y VO₂⁺ en la zona central de los espectros como marcadores de la presencia de hidrocarburos.

Palabras clave: resonancia paramagnética electrónica, hidrocarburos contaminantes, residuos, centros paramagnéticos, radicales libres.

ABSTRACT

One of the biggest problems facing the oil industry is the treatment of its waste. This activity is among the most expensive and its effectiveness depends fundamentally on the characteristics of the waste treated. The pollutants par excellence, in these cases, are hydrocarbons and their detection is vital so as not to incur violations of environmental norms. The waste consists mainly of rocks extracted from wells and nearby areas.

Techniques such as electron microscopy and X-ray diffraction for the characterization of waste composition are frequently used, but they do not provide information of hydrocarbons presence. This research aims to detect hydrocarbons presence in wells residual samples using electronic paramagnetic resonance as the main technique. The sampling was carried out at Cuban Petroleum North Belt. The residues were characterized using conventional methods and, from the main technique, the spectra of the samples and their parameters were obtained, and polluting hydrocarbons were detected. The effectiveness of the hydrocarbons detection method in waste samples is concluded even after a chloroform treatment. The most abundant paramagnetic center was Mn^{2+} due to the high concentration of calcite and quartz in the samples, followed by the free radicals R^+ and VO_2^+ in the central zone of the spectra as markers of hydrocarbons presence.

Keywords: Electronic paramagnetic resonance, polluting hydrocarbons, waste, paramagnetic centers, free radicals.

RESUMO

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria do petróleo é o tratamento de seus resíduos. Esta atividade está entre as mais caras e sua eficácia depende fundamentalmente das características do resíduo tratado. Os poluentes por excelência, nesses casos, são hidrocarbonetos e sua detecção é vital para não incorrer em violações das normas ambientais. Os resíduos consistem principalmente de rochas que são extraídas de poços e áreas próximas. Técnicas como microscopia eletrônica e difração de raios X são frequentemente usadas para caracterizar a composição dos resíduos, mas não fornecem informações sobre a presença de hidrocarbonetos. Esta pesquisa tem como objetivo detectar a presença de hidrocarbonetos em amostras residuais de poços utilizando ressonância paramagnética eletrônica como técnica principal. Amostragem residual foi realizada na Faixa Norte do Petróleo Cubano. Os resíduos foram caracterizados por métodos convencionais e, a partir da técnica principal, os

espectros das amostras e seus parâmetros foram obtidos, e os hidrocarbonetos poluentes foram detectados. Concluiu-se que o método é eficaz na detecção de hidrocarbonetos nos resíduos, mesmo após um tratamento com clorofórmio. O centro paramagnético mais abundante foi Mn^{2+} devido à alta concentração de calcita e quartzo nas amostras, seguido por o radical livre R^+ e VO_2^+ na zona central do espectro como marcadores da presença de hidrocarbonetos.

Palavras-chaves: Ressonância paramagnética eletrônica, poluentes de hidrocarbonetos, resíduos, centros paramagnéticos, radicais livres.

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera es una de las más contaminantes a lo largo de todo el proceso, desde la exploración hasta la refinación; por tanto el tratamiento de sus residuos ocupa un lugar fundamental. Esta actividad es sumamente costosa y su efectividad depende fundamentalmente de las características de los residuos que se tratan. Los contaminantes por excelencia en estos casos son los hidrocarburos y su detección es vital para no incurrir en violaciones a las normas medioambientales que pudieran ocasionar grandes desastres naturales. Existen tres tipos principales de residuos: los lodos de perforación, los cortes de perforación y los crudos derramados durante los procesos de producción y transporte.

Esta investigación se enfoca en los cortes de perforación, los cuales están compuestos de una mezcla heterogénea de rocas de la estratología local incluyendo metales pesados, sustancias radioactivas y otros elementos contaminantes; estos pueden contener hidrocarburos en mayor o menor grado. Cuanto mayor es la profundidad a la que se perfora se generan mayor cantidad de desechos, los que contienen niveles más altos de toxicidad. Luego de extraídos por las perforadoras, estos desechos pueden encontrar su camino de regreso al medio ambiente por distintas vías (Semarnap, 2003) provocando el envenenamiento del mismo. Los principales metales pesados presentes en los cortes de perforación son: cadmio, plomo, mercurio, ar-

sénico, cobre y cromo. Además de estos pueden contener cobalto, hierro, selenio, magnesio, molibdeno, antimonio, bario, plata, talio, titanio, estaño, zinc y vanadio (Moñino y Galdos, 2008).

La mayoría de los cortes de perforación en Cuba están compuestos de rocas sedimentarias, fundamentalmente de carbonatos que presentan una amplia gama de componentes como: pirita, calcita, cuarzo y arcillas. También pueden cortarse capas de rocas ígneas como las tobos y zonas de conglomerados donde se hallan presentes casi todas las litologías. En este tipo de escenario tan heterogéneo, técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la difracción de rayos X (DRX), que se utilizan frecuentemente para la caracterización de la composición de los residuos, comienzan a presentar limitaciones. Ambas técnicas por sí solas son incapaces de determinar la presencia de hidrocarburos y metales pesados como el vanadio en las muestras.

Técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (RPE), son estudios pocos convencionales y novedosos que han ido ganando terreno en la caracterización de residuos ya que permiten la detección de radicales libres cuya presencia se asocia a la contaminación por hidrocarburos y/o metales pesados.

El Centro de Investigación del Petróleo (CEIN-PET) incursionó en las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) en 2014, con una investigación desarrollada en conjunto con el Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología (CIGB) donde se realizaron mediciones a muestras de rocas con diferente litología utilizando un tomógrafo médico. En el 2015 concluyó la investigación con la confección de una tesis de diploma titulada: «Mejora de la caracterización petrofísica de reservorios petroleros cubanos a través de Imágenes de RMN». Esta investigación arrojó luz a las ventajas de la utilización de estas técnicas, como apoyo a los estudios petrofísicos y se continuó en este campo de estudio con la recomendación de emplear equipos especializados para el estudio físico de muestras de rocas y fluidos.

Este trabajo tiene como objetivo detectar la presencia de hidrocarburos en muestras residuales de

pozos por la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE). Para ello se realizó el muestreo de residuales (esencialmente cortes de perforación) en la Franja Norte Petrolífera de Cuba. Este muestreo generó un total de siete muestras de litologías diferentes saturadas de hidrocarburos. Dichas muestras se caracterizaron utilizando los métodos convencionales (SEM y DRX) y se les aplicó la técnica de RPE antes y después de realizar la limpieza de las mismas con varios disolventes. Las mediciones de resonancia paramagnética electrónica se realizaron en la Facultad de Física de la Universidad Federal de Kazán de la Federación Rusa.

Posteriormente se estudiaron los espectros de RPE obtenidos en cada muestra utilizando el análisis de patrones. Se reconocieron los centros de Mn^{2+} en todas las muestras de rocas antes y después de la limpieza, se detectó la presencia del radical libre R^+ en las muestras sucias, en la mezcla de hidrocarburos extraídos de las mismas e incluso en dos de las muestras de rocas después de realizada la limpieza con varios disolventes. Se registró presencia de un pico de vanadio en una sola de las muestras medidas luego de la limpieza. La no visualización de este radical en las demás muestras se adjudica a la baja relación petróleo-disolvente, lo que puede atenuar la señal de los espectros y aumentar el ruido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Selección y preparación de las muestras de rocas
Se realizó una selección de tres pozos a lo largo de la Franja Norte Petrolífera Cubana (**Figura 1**), de los cuales se tomaron 15 cortes de perforación saturados de hidrocarburos. El muestreo se hizo a diferentes profundidades y en capas con litologías diferentes que fueran características del área de estudio. Estos cortes se transportaron de Cuba a la ciudad de Kazán, Federación Rusa.

La **Tabla 1** recoge una breve descripción de los 15 cortes recolectados en el área de estudio, de los cuales se seleccionaron finalmente los siete (III-5, VIII-1, VIII-3, VIII-4, VIII-5, IX-1 y IX-2), que presentaban mejor conservación y mayor contenido de hidrocarburos.

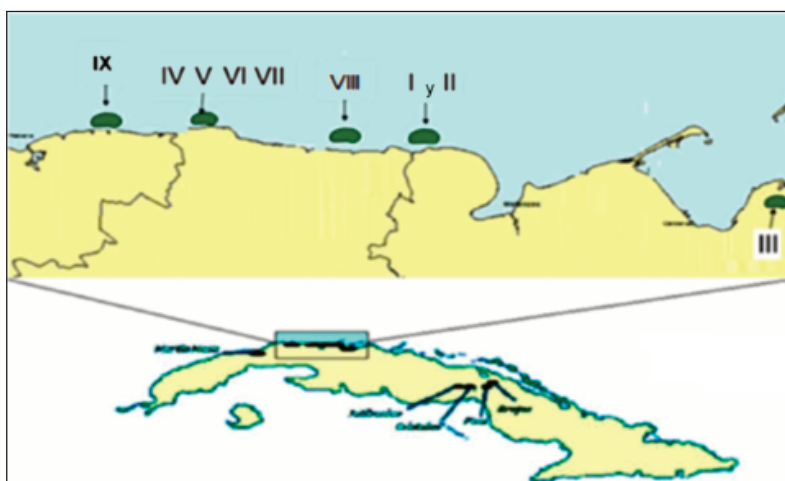


Figura 1. Ubicación de pozos seleccionados para este trabajo, en la Franja Norte Petrolífera de Cuba (Rodríguez-Martínez, 2014).

Tabla 1. Descripción breve de los 15 cortes de perforación recogidos.

Muestras	Profundidad [m]	Litología
III-1	705-14	Marga
III-2	810-812	
III-3	846	
III-4	868-875.5	
III-5	893-901	
III-6	995-995.09	
VIII-1	2450-2458	Arcosa
VIII-2	2458-2459	
VIII-3	2490-2491	
VIII-4	2552-2553	
VIII-5	2553-2554	
IX-1	3634-3635	Carbonato
IX-2	3635-3636	
IX-3	3636-3637	
IX-4	3637-3638	

La limpieza y extracción de hidrocarburos a los cortes se realizó según las normas de Gosudarstvenny Standart (GOST, 1985).

Metodología de trabajo

Como se comentó en la introducción, en la investigación se emplearon métodos convencionales de caracterización de muestras sólidas como son la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X. Además se incluyó la resonancia paramagnética electrónica como método principal del estudio, el cual resulta ser un método no convencional.

Método de SEM

El método se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra (Khasanova *et al.*, 2017).

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). Los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución inferior a 1 nm.

El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio de la muestra de roca (Khasanova *et al.*, 2017). La intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad del mismo que haya en la muestra, de modo que en espectro de energía de los rayos X emitidos (intensidad vs energía) la posición de cada pico indica la energía característica de cada elemento químico; por otra parte, la intensidad de cada pico (o lo que es lo mismo, la altura del mismo), es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra (Galukhin, 2016; Murzakhanov *et al.*, 2018).

Método de DRX

Entre los diversos métodos del análisis instrumental que han sido introducidos durante las últimas décadas en las investigaciones geológicas y el estudio de materias primas, la DRX juega un papel de particular importancia. Eso se debe a que no solo suministra datos de identificación de materiales, sino representa también una herramienta principal en la petrografía y litología, siendo muchas veces el único método capaz de entregar datos tanto cualitativos como cuantitativos sobre la composición mineralógica (composición de fases) de rocas y materias primas (Larinov, 2015).

Método de RPE

Existen diferentes métodos de estudio de rocas para evaluar las perspectivas de la generación de hidrocarburos líquidos en función de la composición de la materia orgánica en las rocas y su estabilidad térmica. Un lugar especial entre estos métodos lo toma la resonancia paramagnética electrónica (RPE). La esencia del fenómeno de la RPE es la absorción de resonancia de la radiación electromagnética por electrones desapareados. Uno de los objetos tradicionales de las investigaciones de RPE son los radicales libres estables, estas son partículas que contienen uno o más electrones desapareados, los llamados centros paramagnéticos. Los radicales libres son un criterio de diagnóstico confiable en la reconstrucción de ambientes sedimentarios, así como en la estratificación y la correlación de secciones de rocas sedimentarias. Los radicales libres reflejan la composición de los componentes del carbonato y muestran la presencia de materia orgánica (Khasanova *et al.*, 2017).

Para el estudio de RPE realizado se prepararon siete muestras a partir de los siete cortes de perforación recolectados. Las muestras se conformaron tomando porciones representativas de cada parte de los cortes y triturándolas hasta obtener un gramo de cada uno con granulometría homogénea. El equipo utilizado fue un espectrómetro de banda X CMS-8400 a una frecuencia de 9.43 GHz.

Para comprender los resultados obtenidos en el estudio de RPE realizado se utilizó el análisis de pa-

trones, el cual consiste en comparar los espectros obtenidos durante la investigación actual con los espectros paramagnéticos obtenidos en estudios anteriores y que hayan resultado ser componentes característicos del tipo de muestra a analizar, en este caso muestras de rocas residuales de pozos petroleros ubicados en la región de Tartaristán con características muy similares a las muestras de estudio. Este tipo de análisis tiene validez y es altamente utilizado siempre que se realicen los estudios en el mismo equipo, a igual temperatura y utilizando el mismo rango de campos magnéticos.

La **Figura 2** representa los espectros RPE seleccionados como patrones para el estudio, los cuales se registraron a temperatura ambiente en investigaciones antecedentes (Khasanova *et al.*, 2017). Para la obtención de los espectros patrones y la medición de las muestras de estudio se utilizaron los campos siguientes: un campo de 140 mT (de 263 a 403) para iones Mn^{2+} y V^{4+} (**Figura 2a**); campo de 300 mT (de 300 a 340) para complejos de vanadio (VO^{2+}), radicales libres E^+ correspondientes a centros de silicio, y radicales libres orgánicos estables (R^* , C350) (**Figura 2b**); un campo de 340mT (de 100 a 600) para iones de manganeso (Mn^{2+}) puros ($Mn(AcAc)_3$) y unidos a sistemas de hidrocarburos ($Mn-Al_2O_3$ -oil) hidrocarburos extraídos de estas (**Figura 2c**); y un campo de 360 mT (de 40 a 400) para el registro de iones Fe^{3+} (**Figura 2d**). El contenido de radicales e iones estables se midió en unidades arbitrarias (la amplitud de la señal EPR fue corregida para el ancho de línea y los valores obtenidos se correlacionaron con el peso de las muestras) (Khasanova *et al.*, 2017).

Además se tuvo en cuenta la conversión de unidades de militesla [mT] a gauss [G]: 1mT equivale a 10G, ya que los campos magnéticos de los espectros patrones se encuentran referenciados en militesla, mientras que los espectros de las muestras medidas se referencian en G.

RESULTADOS

Resultados obtenidos a partir de la SEM

Se llevó a cabo la caracterización de muestras de rocas

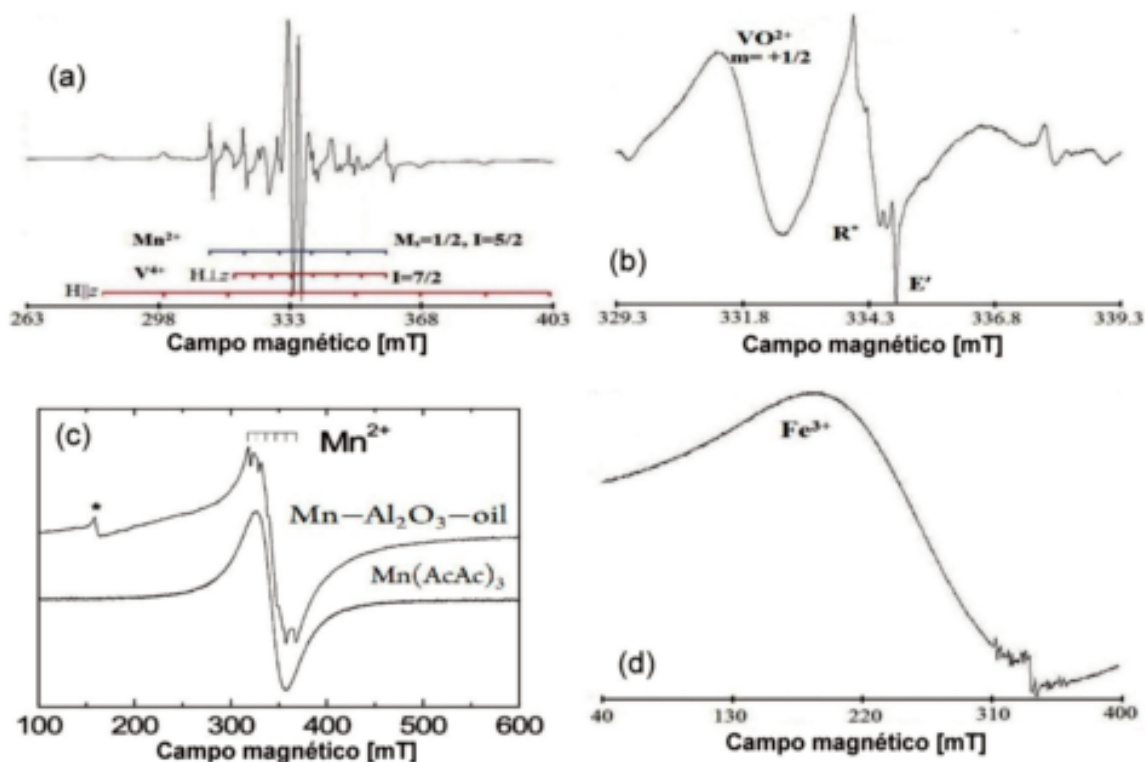


Figura 2. Muestra los espectros patrones de EPR utilizados para la identificación de distintos radicales muestras de rocas e hidrocarburos según Khasanova *et al.* (2017): (a) espectro de iones de manganeso (Mn²⁺) y vanadio (V⁴⁺) en muestras de rocas en la estructura de la calcita. (b) espectro de complejos de vanadio (VO²⁺), radicales libres R⁺ correspondientes a bitumen y radicales libres E⁺ correspondientes centros de silicio. (c) espectro de iones de manganeso (Mn²⁺) puros (Mn(AcAc)₃) y unidos a sistemas de hidrocarburos (Mn-Al₂O₃-oil) (Dolomatov *et al.*, 2017). (d) espectro patrón de radicales de hierro (Fe³⁺).

de varios yacimientos ubicados en la zona norte de Cuba utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Este estudio tuvo como resultado imágenes y espectros de elementos tomados en varios puntos de una imagen seleccionada en cada muestra.

La muestra III-5 fue descrita por los petrógrafos como marga con alta porosidad tanto primaria como secundaria y alto contenido de hidrocarburo. Según la literatura, la marga es un tipo de roca sedimentaria compuesta principalmente de calcita y arcilla. Las imágenes obtenidas por SEM (Figura 3), en este pozo muestran porosidad primaria y secundaria. Los resultados del estudio de elementos corresponde con la composición de la marga, con alta presencia de calcita (CaCO₃) (45.6 %) y arcilla (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O) (15 %). Observándose en algunos puntos una alta concentración de S (20 %) que puede corresponder con la presencia de pirita.

Las muestras del pozo VIII fueron descritas por los petrógrafos como arcosa con porosidad intergranular (la cual es característica de la arena) y alto contenido de hidrocarburos. Compuesta fundamentalmente de cuarzo (SiO₂) y feldespato (sistema complejo de ortoclasa, albita y anortita). Según las imágenes obtenidas (Figura 3), la muestra presenta una porosidad mayormente primaria intergranular. Según el estudio de elementos, los de mayor peso son el Al (12 %), el Si (32 %), Na (4 %), K (3 %) y el O (35 %).

Las muestras del pozo IX fueron descritas como carbonato. El carbonato más abundante en la corteza terrestre es el carbonato cálcico (CaCO₃), que se halla en diferentes formas minerales como calcita y aragonito, formando rocas sedimentarias como la caliza y la marga o como cemento en la arena. Las imágenes muestran una matriz cementada con morfología de carbonato y abun-

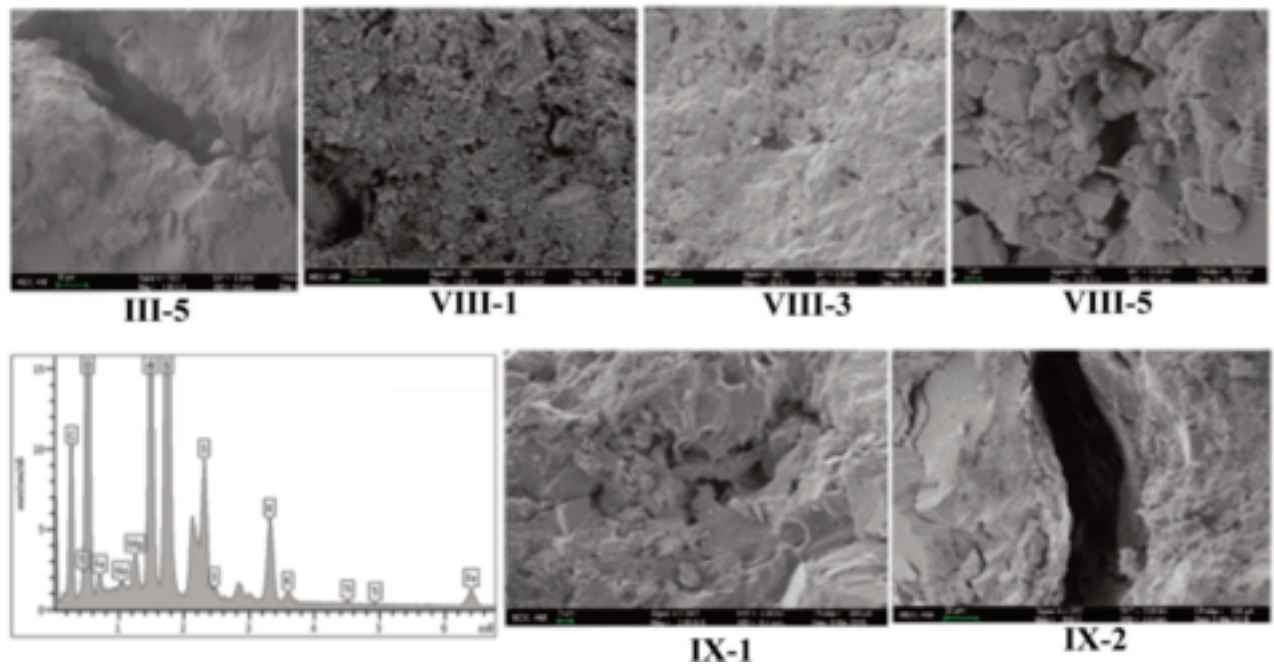


Figura 3. Muestra una de las imágenes obtenidas para cada muestra y un ejemplo de espectro obtenido en el estudio de elementos.

dante porosidad (**Figura 3**). El estudio de elementos en dos puntos de la muestra como elementos de mayor peso el Ca (43.73 %), el O (38.11 %), el Si (26.22 %), el Fe (10.65 %), el Mg (10.35 %), el Al (9.65 %), y el Na (2.03 %), lo que concuerda con la descripción de los petrógrafos y evidencia que la muestra es una roca carbonatada en etapas tempranas de la diagénesis.

Resultados obtenidos a partir de la DRX

Las muestras de rocas limpias se estudiaron primeramente mediante DRX. Para el análisis de los resultados se tuvo en cuenta anteriores estudios a rocas del mismo o diferente yacimiento, que pertenecían al mismo grupo litológico (Jones, 2011; Morales, 2008). En la **Figura 4** se muestran los espectros resultantes de la medición de DRX y su interpretación, teniendo en cuenta los patrones y los resultados del estudio de elementos obtenido por microscopía electrónica.

Los espectros obtenidos corresponden en general con la descripción realizada por los espectros de las muestras a las que pertenecen y concuerdan con los resultados obtenidos en la microscopía electrónica.

Las muestras analizadas son reservorios carbonatados con litologías similares (calcita, cuarzo y arcilla (albita e illita)) aunque en diferentes proporciones.

Estudio de RPE

El estudio de RPE se realizó a las muestras antes y después de su limpieza (extracción de hidrocarburos) y a 1 ml de hidrocarburos extraídos de cada muestra. Para la preparación de estas últimas muestras líquidas se utilizó el cloroformo como disolvente para mejorar su movilidad. Se eligió este disolvente por ser el de mayor concentración en la mezcla de disolventes utilizados durante la limpieza de las muestras y extracción de los hidrocarburos.

Resultados de la medición de RPE a las muestras de roca antes de la limpieza

En la **Figura 5** se muestra el espectro de la muestra III-5, donde se observan dos líneas principales interpretadas como centros paramagnéticos de manganeso por su correspondencia con el patrón tomado para el radical libre Mn^{2+} según su forma (**Figura 1a**) y sus parámetros (**Tabla 2**).

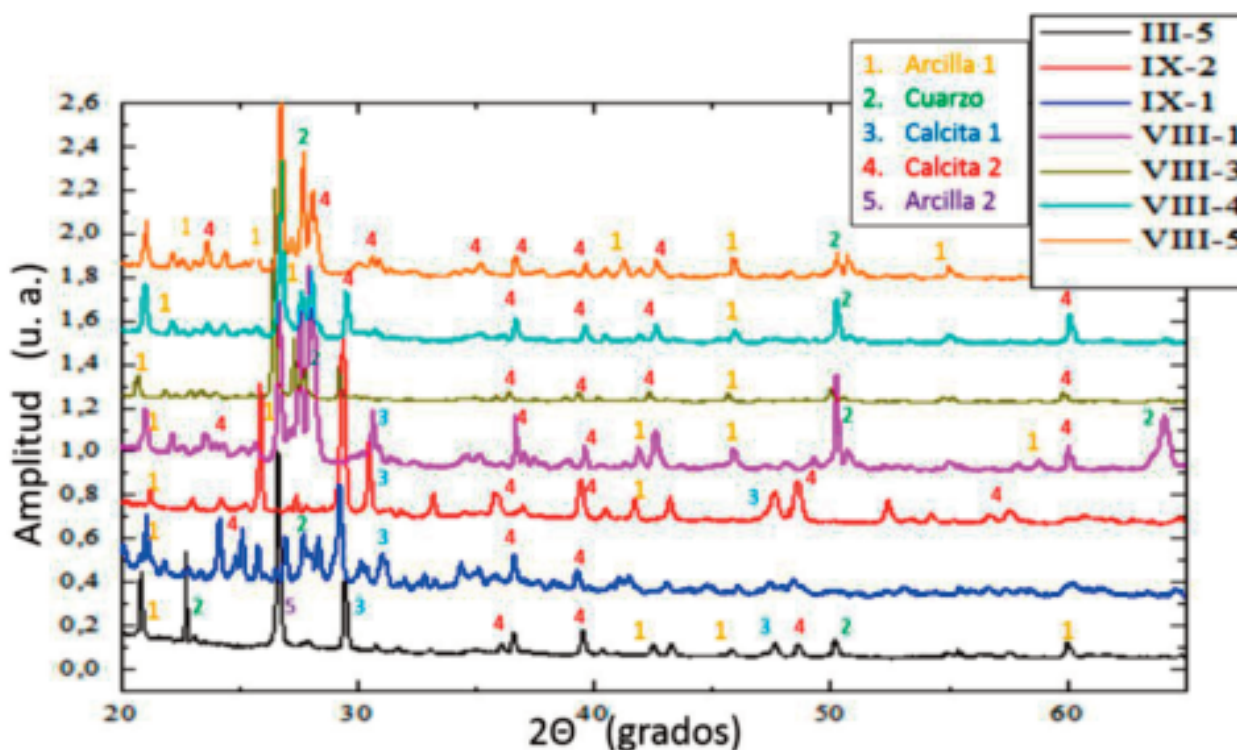


Figura 4. Difractograma de RX, obtenido para cada muestra y su interpretación.

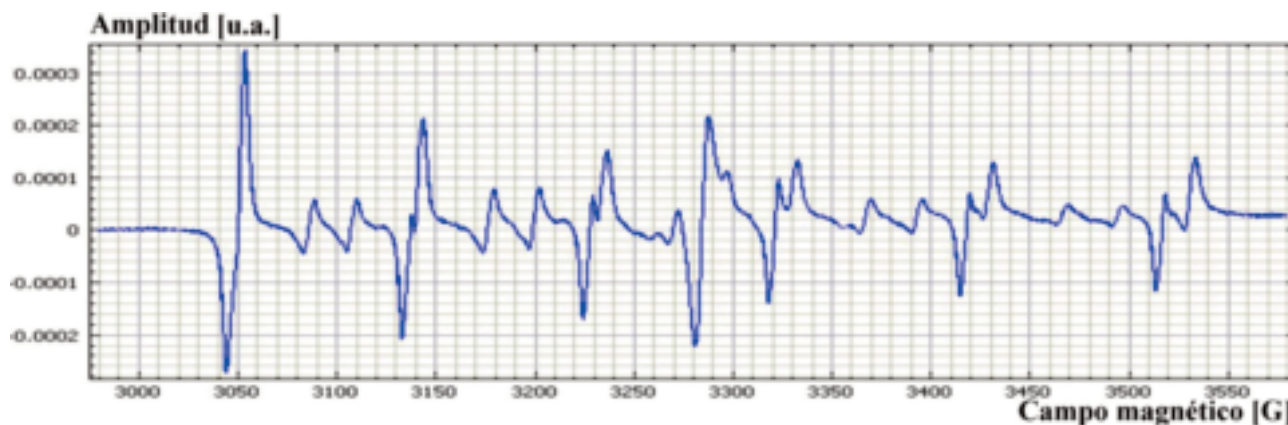


Figura 5. Espectro obtenido para la muestra III-5.

La **Tabla 2** muestra los valores del factor-g y el ancho de línea (A) parámetros de los dos centros de Mn obtenidos a partir del estudio del espectro.

Además, la **Figura 5** muestra un curioso grupo de radicales libres en la región central del espectro de 3280 a 3300 G del cual se sospechó que podía guardar relación con los hidrocarburos presentes en la muestra, por lo que se realizó un acercamiento

en esta zona del espectro estudiándola a mayor profundidad.

Primeramente se identificaron los componentes del grupo de radicales libres según los picos que describían en el espectro. Se nombraron con la letra P y un número. Así se tomó P1 para el primer pico y se continuó en consecuencia hasta el último pico visualizado que se nombró P5 adjudicándole a cada uno un

color y un símbolo distinto para facilitar su estudio (Figura 6a).

Luego se realizó un estudio más profundo de cada pico por separado, variando la potencia del campo magnético 8 veces para 5 intensidades diferentes. La Figura 6 muestra un ejemplo del análisis realizado para una intensidad constante denominada A3 (Figura 6b), y el gráfico de comportamiento de cada pico correspondiente (Figura 6c).

Como se observa en la Figura 6 (b y c), los picos siguen comportamientos diferentes que se corresponden con los radicales a los cuales pertenecen. Por lo que se interpretaron los picos P2 y P3 como radicales de VO^{2+} y el pico P4 como radical R^+ según el patrón representado en la Figura 1b, este primer grupo se caracterizó en conjunto resultando un factor-g igual a 2.0007 y un ancho de línea igual a 6 G aproximadamente. Mientras que los picos P1 y P5 se interpretaron como radicales de iones Mn^{2+} con parámetros semejantes a los de las dos líneas principales del espectro (Tabla 1).

En los espectros resultantes de las muestras del pozo VIII se observó un solo pico en el centro del espectro, cuyo análisis resultó en la detección de un grupo de radicales libres correspondientes con la unión de radicales del ion VO^{2+} y del radical R^+ mostrados en la Figura 1b.

En la Figura 7a se muestra el espectro resultante de la muestra VIII-4 como ejemplo. La presencia de este grupo de radicales libres parece atenuar los centros de Mn^{2+} que se encuentran a ambos lados del

Tabla 2. Parámetros de los centros 1 y 2 observados en el espectro.

Centro 1 para el Mn^{2+}	A= 94.2 G	g-factor = 2.0041
Centro 2 para el Mn^{2+}	A= 95.7 G	g-factor = 1.9969

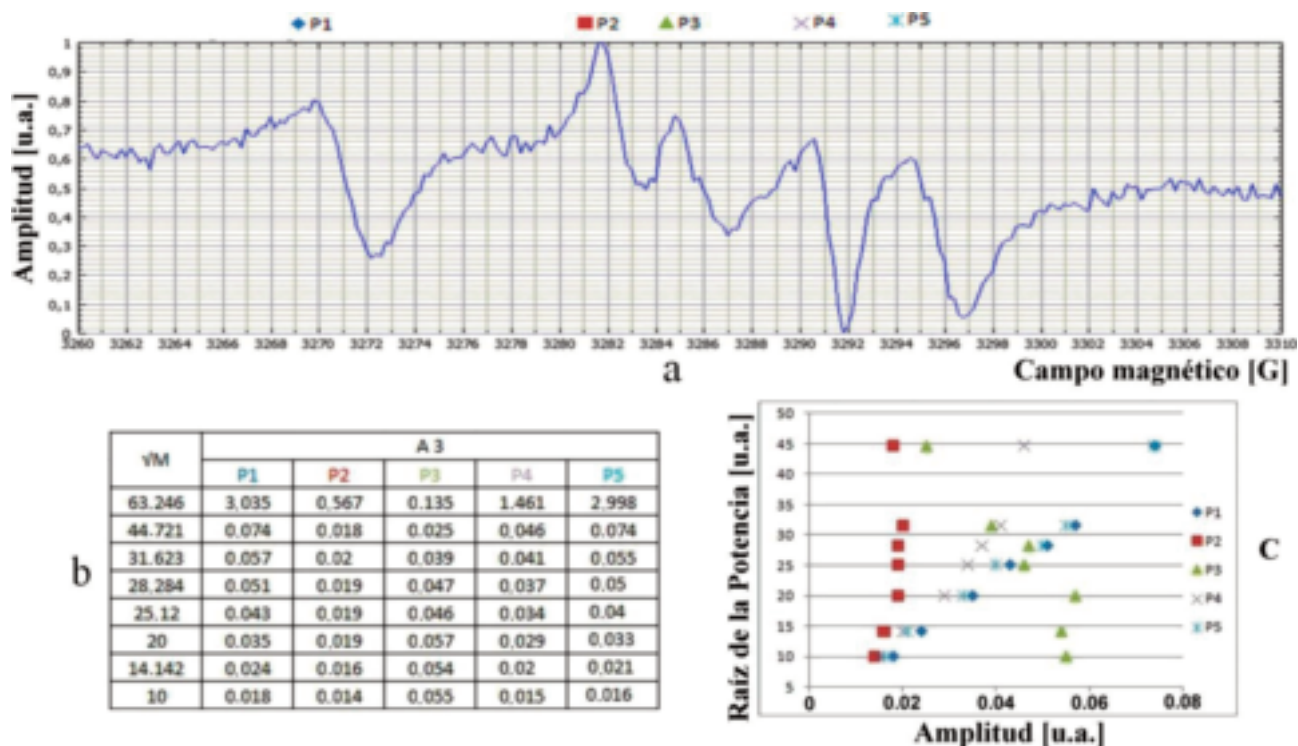


Figura 6. Análisis de los picos que conforman el grupo de radicales libres en estudio. Denominación de los picos por nombre y símbolo (a), tabla de dependencias entre la intensidad y la potencia (b), y estudio de comportamientos (c).

mismo en el espectro. Debido a ello fue necesario realizar un acercamiento al espectro para hallar los centros correspondientes al Mn^{2+} (Figura 7b). Este resultado se interpretó como una elevada concentración de hidrocarburos en la muestra, cuya señal apantalla las señales de otros radicales libres presentes.

En los espectros de RPE resultantes de las muestras estudiadas del pozo IX (Figura 7c) se observan dos centros paramagnéticos correspondientes con iones Mn^{2+} que presentan una marcada atenuación y un cierto desfase debido posiblemente a la con-

taminación de la muestra con metales pesados cuyos radicales libres no se observan en el espectro por su baja concentración pero que apantallan la señal de los centros paramagnéticos correspondientes a Mn que son los que finalmente predominan. La no visualización de radicales R^+ y de VO^{2+} se interpreta como una presencia de hidrocarburos muy baja o nula.

Resultados de la medición de hidrocarburos extraídos de las muestras de roca

Para analizar los espectros de RPE obtenidos en las

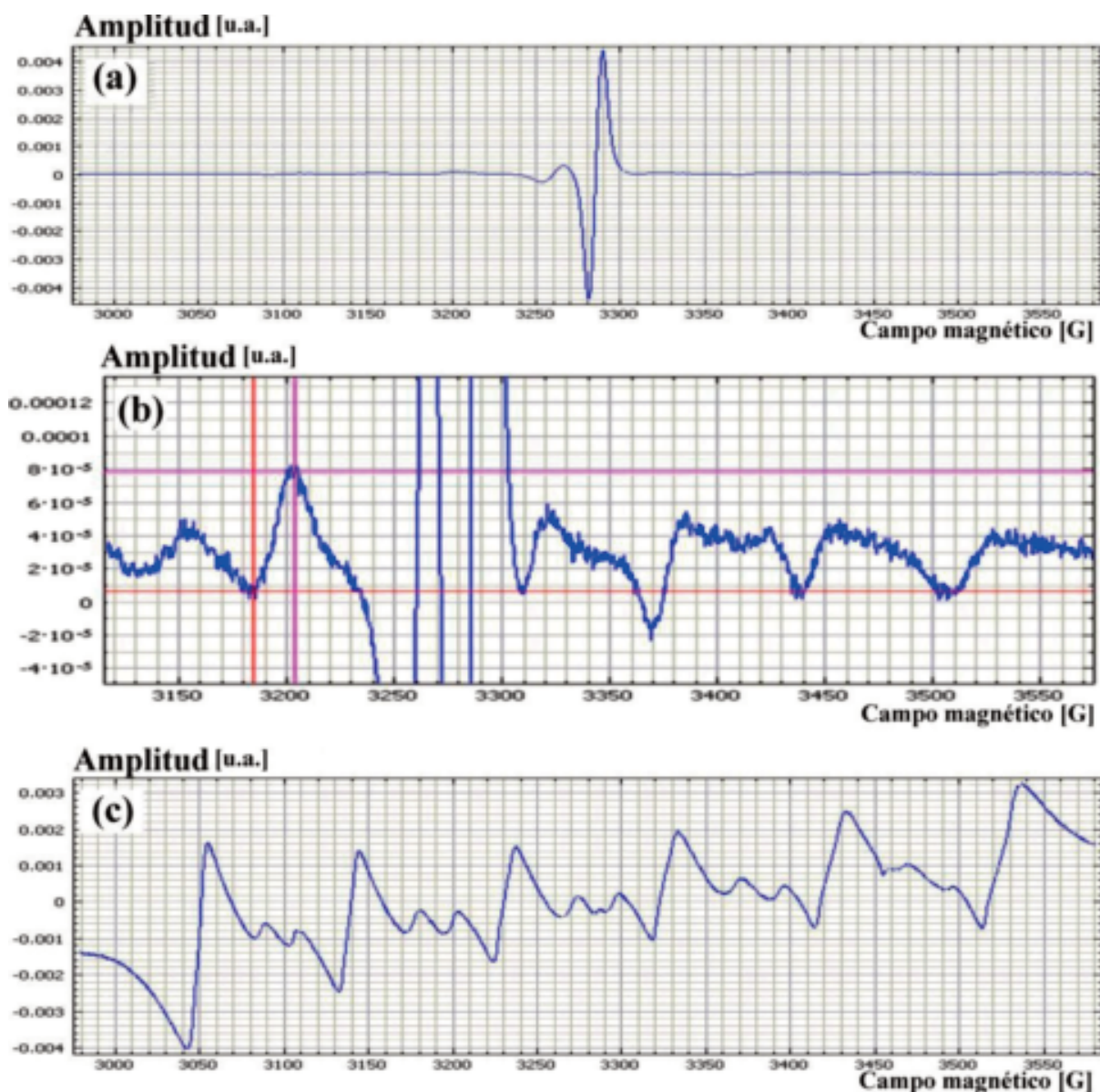


Figura 7. Espectros resultantes de RPE para las muestras de los pozos VIII (a y b) y IX (c).

muestras líquidas de los hidrocarburos extraídos de las muestras de rocas se tomó en cuenta que las muestras medidas son una mezcla de hidrocarburos y disolventes utilizados en los procesos de limpieza de las mismas donde la mayor concentración corresponde al cloroformo. A pesar de que la relación petróleo-disolventes

en las mezclas extraídas es baja, estudios paralelos de resonancia magnética de ^1H y ^{13}C realizados a las mismas concluyeron que los hidrocarburos presentes son medibles y representativos; pudiéndose obtener su caracterización como petróleos pesados con factor de aromaticidad promedio de 0.34 (Miquel, 2018).

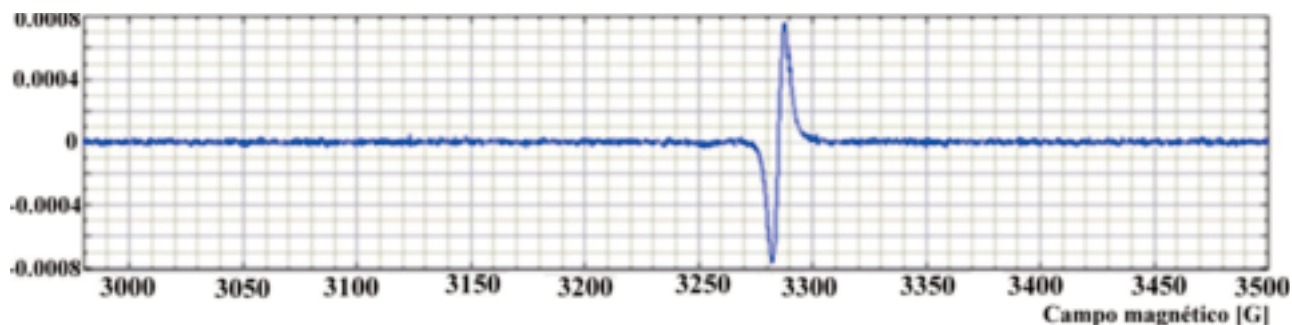


Figura 8. Ejemplo de uno de los espectros de RPE obtenidos en las muestras líquidas de hidrocarburos extraídos de las muestras de roca.

Como se esperaba de antemano, todos los espectros de las muestras de hidrocarburos extraídos resultaron idénticos, uno de los cuales se representa en la **Figura 8**. Se evidencia una gran semejanza con el espectro obtenido en la muestra de roca VIII-4 (**Figura 7a**), donde el único centro paramagnético obtenido se encuentra ubicado en el centro del espectro. Este fue identificado como un grupo de radicales libres de Mn unido a sistemas de hidrocarburos ($\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-oil}$) correspondiente con el patrón representado en la **Figura 1c**.

Las características de este grupo de radicales libres resultaron efectivamente semejantes a las de los grupos de radicales libres (unión de los radicales libres de VO^{2+} , Mn^{2+} y radicales R^+) obtenidos en las muestras de rocas medidas antes de la limpieza, cuyos parámetros calculados son: factor-g igual a 2.004 y A igual a 6 G.

Resultados de la medición de RPE a las muestras de roca después de la limpieza

La **Figura 9** muestra el espectro de RPE resultante para la muestra III-5 limpia, el cual es muy semejante a su homólogo antes de la limpieza (**Figura 5**), con la única diferencia que el grupo de radicales libres que se ob-

serva en el centro del espectro parece atenuado, mientras que las dos líneas de iones Mn^{2+} , a una distancia de aproximadamente 9 mT una de la otra, se muestran más nítidas, por lo que se concluye que después de la limpieza quedaron trazas de hidrocarburos y materia orgánica marcadas por el grupo de radicales libres en el centro del espectro.

Los espectros de las muestras limpias del pozo VIII mostraron muchas heterogeneidades dadas por la gran variedad de componentes que presentaban, lo cual es muy común en las arenas como se comentó anteriormente en el análisis de los resultados obtenidos en la misma muestra por MES. Todas muestran, aunque muy débil, un solo centro correspondiente a radicales Mn^{2+} . La **Figura 10** muestra el espectro RPE para una de las muestras de este pozo (muestra VIII-4), en el cual se observa el grupo de radicales libres antes descrito en la zona central del espectro, pero ahora atenuado permitiendo la detección del centro paramagnético de Mn^{2+} que antes de la limpieza se encontraba totalmente atenuado.

La semejanza de los resultados obtenidos en la misma muestra antes y después de la limpieza, lo cual también se presentó en la muestra III-5, levanta

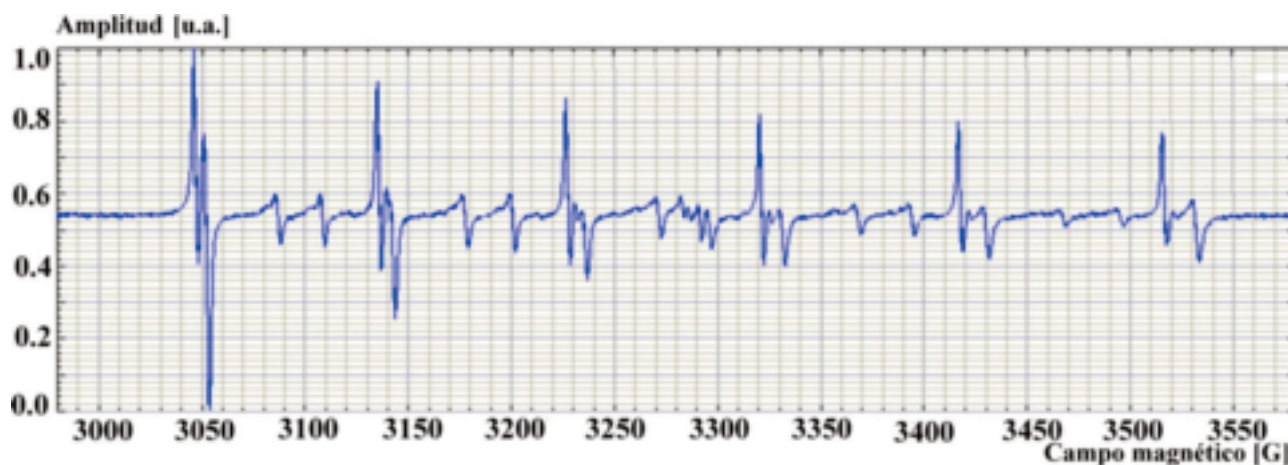


Figura 9. Espectro obtenido en muestra III-5 después de la limpieza.

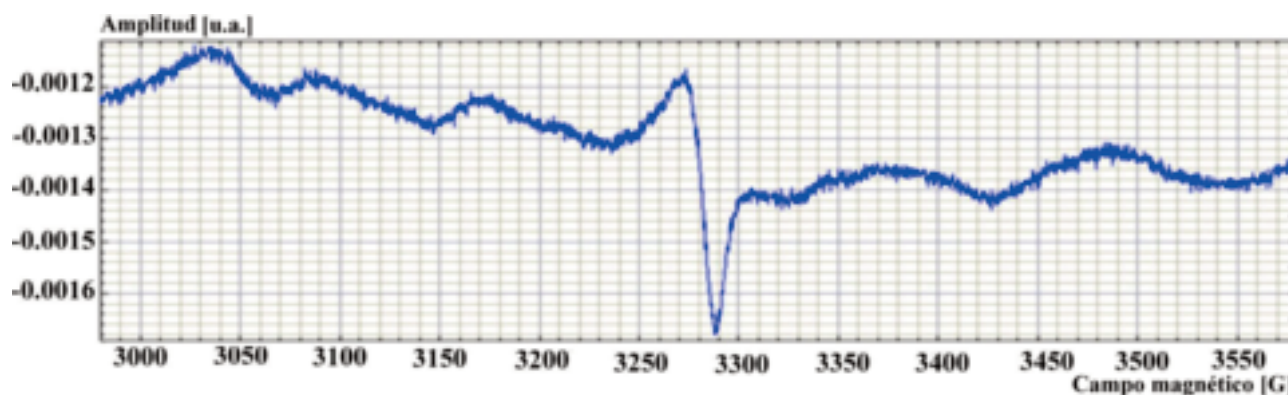


Figura 10. Espectro obtenido en la muestra VIII-4 después de la limpieza.

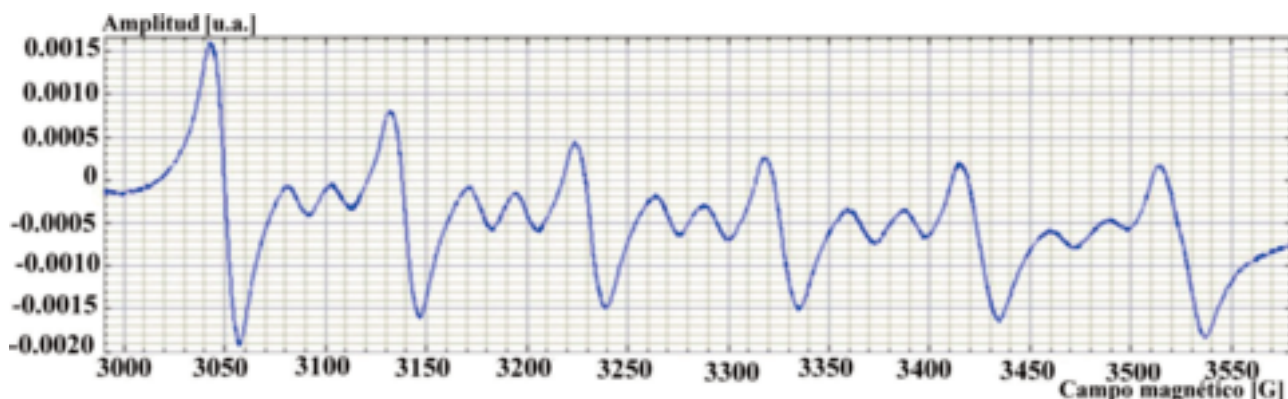


Figura 11. Muestra uno de los espectros obtenidos en las muestras del pozo IX.

sospechas sobre la efectividad de los disolventes utilizados.

En las muestras IX-1 y IX-2 solo se observan los dos centros de Mn^{2+} (Figura 11). No se registran

otros centros paramagnéticos, ni la presencia de radicales R^+ . Este resultado no resulta inesperado ya que en las muestras de rocas limpias no se detectaron estos centros paramagnéticos.

Debido a la identificación de radicales libres R^+ y VO_2^+ en varias muestras de roca limpias (Figuras 9 y 10), se decidió analizar la posibilidad de que los disolventes utilizados presentaran dichos radicales y hayan quedado residuos de estos en las muestras de rocas después de la limpieza.

Para aclarar los resultados obtenidos se acordó realizar un estudio por RPE a la mezcla de disolventes utilizados y así comprobar o descartar la presencia de

radicales consecuentes con materia orgánica en sus espectros. El resultado de este estudio se muestra en la Figura 12, donde se comprueba que la presencia de radicales consecuentes con materia orgánica en las muestras de rocas limpias III-5 y VIII-4 se debe a la ineficiente limpieza de las mismas por la presencia de hidrocarburos remanentes y no a los disolventes utilizados, los cuales no presentan centros paramagnéticos en su espectro de RPE.

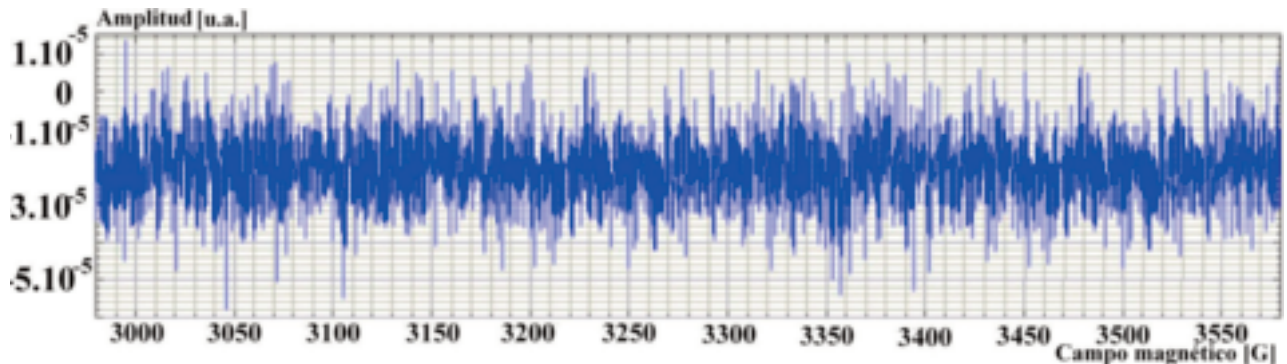


Figura 12. Espectro resultante al estudiar la mezcla de disolventes utilizados en los procesos de lavado y extracción de hidrocarburos.

CONCLUSIONES

1. El estudio de DRX identificó como principales componentes de las muestras de residuos a la calcita, el cuarzo, y la arcilla.
2. Los porcentajes de los mismos obtenidos por el análisis de elementos de MES fueron: calcita (45.6 %) y arcilla (15 %), Fe y S (ambos en un 20 % aproximadamente) que puede deberse a la pirita. Se obtuvo 45 % de C en la muestra III-5 pero por estos métodos no se pudo comprobar si el mismo correspondía a la materia orgánica presente tanto en la matriz como en los poros de la muestra.
3. El estudio de RPE resultó primordial para la detección de hidrocarburos en las muestras utilizando el análisis de patrones. Se identificó el radical libre Mn^{2+} como centro paramagnético correspondiente a la composición de la roca (presente en el cuarzo y la calcita) con

factor-g aproximadamente igual a 2 y A alrededor de los 95 G, y los radicales libres de VO_2^+ y R^+ como marcadores de la presencia de materia orgánica e hidrocarburos en las muestras de rocas antes y después de la limpieza, y en las mezclas líquidas de hidrocarburos y disolventes extraídos de las mismas. Se definieron los marcadores de presencia de hidrocarburos siempre ubicados en el centro del espectro, entre los 3280 y los 3300 G, y se caracterizaron según sus parámetros con factor-g alrededor de 2.0007 y A aproximadamente igual a 6 G.

4. La limpieza de las muestras resultó ineficiente a pesar de que se utilizó una mezcla de disolventes.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo de los profesores y especialistas de la Facultad de Física y en especial del Laboratorio

rio de Resonancia Magnética de la Universidad Federal de Kazán de la Federación Rusa, por ofrecer sus conocimientos, tecnología avanzada y experiencia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Dolomatov, M., Gafurov, M., Rodionov, A., Mamin, G., Miquel, L., Vakhin, A., Petrov, A., Bakhtizin, R., Khairudinov, I., Orlinskii, S., 2017, Low-temperature thermal decomposition of heavy petroleum distillates: interconnection between the electrical properties and concentration of paramagnetic centres: *Earth and Environmental Science Journal*, 155 (012007), 1-10.

Galukhin, A. V., 2016, Mn-catalyzed oxydation of heavy oil in porous media: kinetics and some aspects of mechanism, *Energy and Fuels ACS Publications Website*, 10(1021), 22-34.

Gosudarstvennyy Standart (GOST), 1985, Rocks. General requirements for sampling and sample preparation for determination of collecting properties: Federación Rusa, Universidad Federal de Kazán, No. 26450, 0-85.

Jones, B., 2011, Petrography of selected samples from the PE 122 and PE 9 SE ST1 wells: Carbox Geological Services Ltd., Canada, (technical report), 20 pp.

Khasanova, N. M., Gabdrakhmanov D. T., Kayukova G. P., Mikhaylova A. N., Morozov V. P., 2017, EPR study of hydrocarbon generation potential of organic-rich domanik rocks: *Electronic journal Magnetic Resonance in Solids*, 19(17102), 1-11.

Larinov, I. A., 2015, Paramagnon excitation's theory of resonant inelastic X-ray scattering in doped plane copper oxide superconductors. *Electronic journal Solid State Communications*, 208 (38), 29-33.

Miquel, L., 2018, Estudio de rocas saturadas de hidrocarburos pertenecientes a la Franja Norte Petrolífera Cubana utilizando novedosas técnicas de resonancia magnética nuclear: Federación Rusa, Instituto de Geología y Tecnología

del Petróleo y Gas, Universidad Federal de Kazán, (tesis de maestría en Petróleo y Gas), 84 pp.

Moñino-Aguilera, N., Galdos-Balzategi, A., 2008, Exposición a la contaminación por actividad petrolera y estado de salud de la comuna yamanunka (Sucumbíos, Ecuador): Bellaterra, España, Universidad Autónoma de Barcelona, (proyecto final de carrera de Ciencias Ambientales), 176 pp.

Morales, C., 2008, Estudio litológico facial del sello en la Franja Norte de Crudos Pesados: Departamento de Geología, Universidad de Pinar del Río, (tesis de maestría en Geología) 114 pp.

Murzakhanov, F., Mamin, G., Voloshin, A., Klimashina, E., Putlyaev, V., Doronin, V., Bakhteev, S., Yusupov, R., Gafurov, M., Orlinskii, S., 2018, Conventional electron paramagnetic resonance of Mn²⁺ in synthetic hydroxyapatite at different concentrations of the doped manganese: *Earth and Environmental Science Journal*, 155(012006), 1-5.

Rodríguez, M. N., 2014, Petrofísica: La Habana, Centro de Investigaciones del Petróleo de Cuba, 125 pp.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAP), 2003, Estudio sobre la restauración de suelos contaminados con hidrocarburos: México, Gobierno Constitucional del Estado de Tabasco, *Gaceta Ecológica*, No. 69, 83-92.

Fueron recibidos	10-marzo-2020
corregidos	14-mayo-2020
aprobados	29-mayo-2020