Evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de un fluido base agua para su disposición final

YULETSIS DÍAZ RODRÍGUEZ E-MAIL: yuletsis@ceinpet.cupet.cu
Centro de Investigaciones del Petróleo. La Habana, Cuba.

SILVIA ACOSTA DÍAZ E-MAIL: sacosta@ceinpet.cupet.cu
Centro de Investigaciones del Petróleo. La Habana, Cuba.

MIQUEL DÍAZ DÍAZ E-MAIL: michael@ceinpet.cupet.cu
Centro de Investigaciones del Petróleo. La Habana, Cuba.

LESTER RIVAS TRASANCOS E-MAIL: lester@ceinpet.cupet.cu
Centro de Investigaciones del Petróleo. La Habana, Cuba.

CARLOS C. CAÑETE E-MAIL: carlosc@ceinpet.cupet.cu
Centro de Investigaciones del Petróleo. La Habana, Cuba.

ROBERTO ROMERO SILVA E-MAIL: romerosilvaroberto@gmail.com
Centro de Investigaciones del Petróleo. La Habana, Cuba.

RESUMEN

La investigación se realizó con el objetivo de definir los requerimientos hídricos del fréjol (*Phaseolus vulgaris* L.) var. Calima en Macají, Cantón Riobamba, Provincia de Chimborazo. El diseño fue de bloques completos al azar con tres tratamientos y tres repeticiones: tratamiento 1, láminas de riego por lisímetro de drenaje; tratamiento 2, láminas de riego por Tanque de evaporación Tipo A; tratamiento3 láminas de riego por cálculo empírico de la evapotranspiración del cultivo. Se determinaron y ajustaron valores de coeficiente de cultivo (Kc) para cada etapa fenológica. Se evaluaron las variables días a la emergencia, floración, envainado y cosecha, altura de la planta, contenido relativo de agua (WRC), número de vainas por plantas, rendimiento, y huella hídrica. Los valores de coeficiente de cultivo (Kc) ajustado fueron de 0,65, 0,96, 1,05, 0,86 para la etapa inicial, de desarrollo, intermedia y final respectivamente.

PALABRAS CLAVES: coeficiente kc, láminas de riego, lisímetros de drenaje, tanque de evaporación

Hydric requirements for the beans cultivation variety Calima in Riobamba, Ecuador

ABSTRACT

The current research proposes defining the water requirements for (*Phasheolus vulgaris* var. calima) under the weather conditions of Riobamba County, Chimborazo province, Ecuador. For this, it was necessary to use a complete randomized block design whit three treatments and three repetitions. Treatment 1, irrigation sheets determinate by the drain lysimeter; treatment 2, irritation sheets determined by the evaporation tank Type A; and treatment 3, irrigation sheets determined by the empirical calculation of the evapotranspiration of the crop. In addition, the crop coefficient values were also determined and adjusted for each phonological stage. The variables evaluated were days to emergency, flowering, sheathed and harvest, plant height, WRC, number of sheath, yield, and water footprint. The adjusted crop coefficient values (Kc) were 0,65, 0,96, 1,05, 0,86 for the first, intermediate, and final development stage respectively.

KEYWORDS: kc coefficient, irrigation sheets, drain lysimeters, evaporation tank water

Mayo 2021-RECIBIDO APROBADO Enero 2022

Esta obra está bajo una licencia internacional creative commons attribution-noncommercial 4.0

01 INTRODUCCIÓN

Las actividades de la industria petrolera se han convertido en una preocupación ambiental, por lo que se buscan nuevas alternativas y tecnologías que permitan prevenir la contaminación y minimizar el impacto ambiental negativo derivado de la misma. Una de las fuentes de origen de la contaminación corresponde a los fluidos de perforación y los cortes asociados, lo que conlleva a vertimientos o efluentes con altas concentraciones de contaminantes hacia el agua y/o el suelo. En la literatura se establece que la composición química de los residuos de perforación presenta cantidades considerables de contaminantes tóxicos, como aluminio, antimonio, arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, plomo, magnesio, mercurio, níquel, zinc, benceno, naftalina, fenantreno y otros hidrocarburos, así como niveles tóxicos de sodio y cloruros. Además, pueden encontrarse otros productos químicos peligrosos utilizados en los fluidos de perforación, como la sosa cáustica, el diésel, los bactericidas, algunos materiales catiónicos, aceites y alcoholes (Arévalo 2018).

El grado de impacto que una descarga o vertimiento puede tener sobre el ambiente, depende de las cargas contaminantes contenidas en los residuos y del ambiente donde son descargados. Un claro ejemplo, son los altos niveles de cloruro de sodio contenidos en los fluidos de perforación, los cuales conllevan un impacto de grado menor si son descargados al mar por su condición natural. En el caso que esta misma descarga se realice sobre un cuerpo de agua dulce o en un suelo agrícola, tendrá un impacto negativo más significativo, porque la fauna y la flora se ven alteradas por la presencia de altas concentraciones de sales en su hábitat (Arévalo 2018).

Las consideraciones principales a tener en cuenta relacionadas con la eliminación de fluidos y desechos asociados usados en tierra son los contenidos de metales, sales e hidrocarburos. Cuando se trata de determinar el mejor método de eliminación de dichos componentes del lodo se deben considerar los aspectos económicos, la operación de eliminación y el impacto sobre el medio ambiente del producto final o de cualquier residuo. En este sentido se exigen pruebas de análisis químicos y toxicidad para que los desechos sean eliminados en sitios seguros de tratamiento o relleno. Para evaluar la ecotoxicidad de este tipo de sustancias se utilizan ensayos de toxicidad aguda. La misma se analiza mediante bioensayos que involucran la inhibición, letalidad y reproducción de los bioindicadores. Tales pruebas se realizan para la protección de ambientes tanto marinos como terrestres (Infante y Morales 2012).

Por otro lado, la biodegradación es un proceso en el cual los microorganismos naturales (levaduras, hongos o bacterias) descomponen o degradan sustancias peligrosas, transformándolas en sustancias menos tóxicas o inocuas. En las pruebas de biodegradabilidad se eliminan o degradan, total o parcialmente del agua o suelos, compuestos orgánicos a una concentración dada mediante microorganismos aeróbicos. En tal caso se recomiendan el empleo de los métodos basados en el consumo de oxígeno (O_2), ya que el mismo es directamente responsable de la oxidación de la materia orgánica (Guzmán y Perea 2015).

De manera general no existe uniformidad entre los diferentes países respecto a los valores exigidos de concentración de hidrocarburos totales en residuos petrolizados. Así mismo pocos incluyen dentro de sus exigencias el empleo de los análisis de toxicidad, empleando bioensayos específicos y estandarizados, como un criterio de remediación o limpieza de suelos y tratamiento de desechos. Todo lo cual puede ser utilizado para determinar el riesgo, que es lo que debería definir el criterio de limpieza o remediación de un suelo o área contaminada. En Cuba ya se implementan acciones en

este sentido, para la evaluación de riesgos de productos y desechos de dicha actividad en su manejo y disposición final, con el fin de mejorar la gestión de los mismos en la industria petrolera.

Según lo anteriormente planteado, se define como objetivo determinar los parámetros indicadores de contaminación de un fluido de perforación base agua, así como el nivel de toxicidad y biodegradabilidad para su disposición final de manera segura al medio ambiente.

02 MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras consisten en dos tipos de fluidos de perforación base agua proveniente del proceso de entrada (E) y salida (S) de la perforación de un pozo petrolero en exploración.

La caracterización de los fluidos se realizó según métodos estándares establecidos, donde se analizaron los parámetros de grasas y aceites (G y A) e hidrocarburos totales (HCT) por el método gravimétrico descrito en APHA-AWWA-WEF (2017), así como el pH y la conductividad eléctrica (NC 32 2009).

En la determinación de la toxicidad se realizaron ensayos toxicológicos con la lombriz de tierra de la especie *Eisenia Andrei* (figura 1), según la OECD 207 (1984); y con nauplios de *Artemia Salina* (larvas de camarón) (GESAMP 2002). La concentración letal media (CL_{50}) se calculó con el programa estadístico Statgraphics Centurion XV. versión 15.2.05 de uso libre (StatPoint Inc. 2007), según el método Probit.

a) b)

Figura 1. Bioindicadores utilizados en los ensayos toxicológicos. a) *Eisenia Andrei*, b) nauplios de *Artemia Salina.*

El nivel de toxicidad se determinó mediante la fracción de sólidos disueltos (FSD) según los códigos GESAMP (2002) y la fracción de sólidos suspendidos (FSS) por el Código Federal de Regulaciones de los Estados Unidos de Norteamérica (CFR 2007).

Las pruebas de biodegradabilidad de los fluidos se realizaron según describe la norma ISO 9888 (1999) que especifica el método de Zahn-Wellens; para la evaluación en medio acuoso de la biodegradabilidad primaria y final, así como la eliminación total del agua de compuestos orgánicos a una concentración dada mediante microorganismos aeróbicos. La cinética de biodegradación del producto se siguió con la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), según el método estándar (ISO 6060 1989). Los experimentos se realizaron por triplicado desde el tiempo 0 hasta los 21 días, en un sistema acuoso estático con el compuesto a evaluar en una concentración inicial menor

de 100 mg/L DQO. El experimento se llevó a cabo a temperatura 20±1^{0}C en incubadora refrigerada marca Memmert ICP 260.

03 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización muestran que los fluidos de entrada y salida del proceso de perforación tienen niveles de concentración de G y A e HCT que pudiera representar un aporte contaminante a los cortes de perforación (tabla 1). En este caso, las concentraciones se consideran bajas para la aplicación de biotratamientos, en función de su disposición final al medio ambiente en ecosistemas terrestres según la normativa cubana (NC 819 2017).

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los fluidos de perforación.

Muestra (Código)	G y A	HCT	pH a 25^{0}C	Conductividad a 25^{0}C
	mg/kg (%)		-	mS/cm
Entrada (E)	7427 (0,7)	1976 (0,2)	8,56	73,2
Salida (S)	8957 (0,9)	2969 (0,3)	8,67	72,2

La conductividad eléctrica en las muestras evaluadas reporta valores acordes a lo requerido (<200 mS/cm) para la aplicación de la técnica de biorremediación a residuales sólidos petrolizados, como pueden ser los cortes contaminados con este fluido, según la normativa cubana (NC 819 2017). El caso del pH se encontró ligeramente superior a lo normado (6-8), lo que puede estar asociado a la presencia de algún producto químico presente en los aditivos del fluido (Arévalo 2018). Al respecto se definirá la influencia del mismo a partir de los resultados de las pruebas de toxicidad y biodegradabilidad. De este modo se favorece la microflora del suelo, permitiendo a la vez obtener una respuesta natural favorable del ecosistema para su recuperación y el desarrollo de procesos biodegradativos.

El efecto tóxico de las sustancias de prueba (E y S) (tabla 2) se refiere a la mortalidad de la población de los bioindicadores expuestos durante el periodo de experimentación. La concentración estimada de la sustancia prueba que produce una mortalidad del 50% de esa población se reconoce como concentración letal media (CL_{50}) e indica el potencial de peligrosidad de la sustancia, pero no puede ser usado directamente para predecir los efectos de una descarga de la sustancia de prueba en ambientes naturales (Infante y Morales 2012). Por tal motivo el criterio de toxicidad se estableció en dependencia de la fracción utilizada (fracción sólida suspendida (FSS) o fracción sólida acomodada (FSA) (GESAMP 2002).

A partir de los datos obtenidos en el ensayo de toxicidad con lombrices de tierra, utilizando la fracción sólida suspendida en ambas muestras (figura 2), se calculó la CL_{50} y se comparó con los criterios de toxicidad correspondientes. En este sentido se determinó, mediante el análisis estadístico según el método Probit, una CL_{50} de 6,23 % para el fluido de entrada y de 6,82 % para el fluido de salida con intervalos de confianza del 95%. Los valores obtenidos de la CL_{50} superan el 3%, lo que se reporta como no tóxicos para la biota terrestre en la referencia (CFR 2007). Dicha afirmación infiere que solo sólo se consideraría tóxico si mueren la mitad de los organismos de prueba a una concentración inferior a la normada.

Tabla 2. Ensayo de toxicidad con lombrices para los fluidos de perforación base agua

Concentración del fluido (%)	Organismos expuestos (u)	Org. Muertos (u)	Mortalidad (%)	Org. Muertos (u)	Mortalidad (%)
		E		S	
Control	20	0	0	0	0
1	20	0	0	0	0
3	20	3	15	2	10
5	20	5	25	3	15
8	20	14	70	12	60
10	20	20	100	20	100

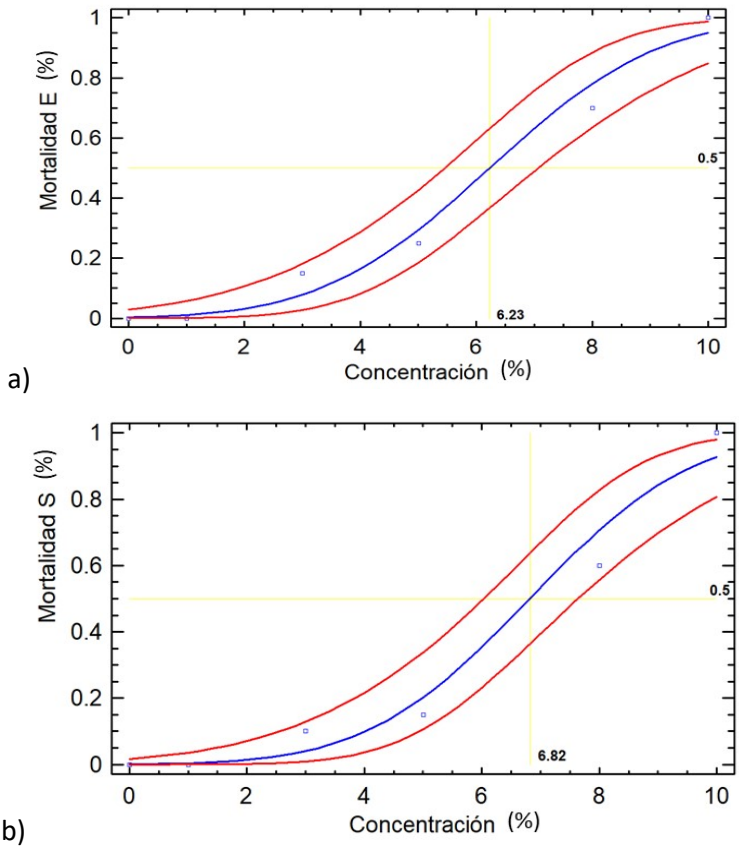

Figura 2. Gráfico del modelo ajustado para fluidos base agua, en ensayo con lombrices de tierra. a) fluido E; b) fluido S.

Algunos investigadores refieren que el análisis de toxicidad es uno de los parámetros que debe ser incluido en la caracterización inicial y en los criterios de limpieza de suelos y tratamiento de desechos con hidrocarburos, ya que no resulta suficiente solamente conocer la concentración de grasas y aceites (G y A) o HCT para inferir su toxicidad. En este sentido es posible tener 4% (m/m) de G y A o de HCT en un suelo y no ser tóxico, o tener menos de 1% (m/m) y ser tóxico; ya que no existe una correlación directa entre la concentración de HCT y la toxicidad (Infante y Morales 2012).

Con los datos obtenidos en el ensayo de toxicidad con *Artemia salina* (tabla 3) se determinó la CL_{50} y se tomó como criterio de toxicidad lo dispuesto en los códigos GESAMP vigentes. Los gráficos asociados al análisis estadístico de los resultados se muestran en la figura 3.

Tabla 3. Ensayo de toxicidad con *Artemia salina* para los fluidos de perforación base agua

Concentración del fluido (%)	Organismos expuestos (u)	Org. Muertos (u)	Mortalidad (%)	Org. Muertos (u)	Mortalidad (%)
		E		S	
Control	20	0	0	0	0
1	20	0	0	0	0
3	20	0	0	3	15
5	20	3	15	4	20
8	20	11	55	2	10
10	20	20	100	20	100

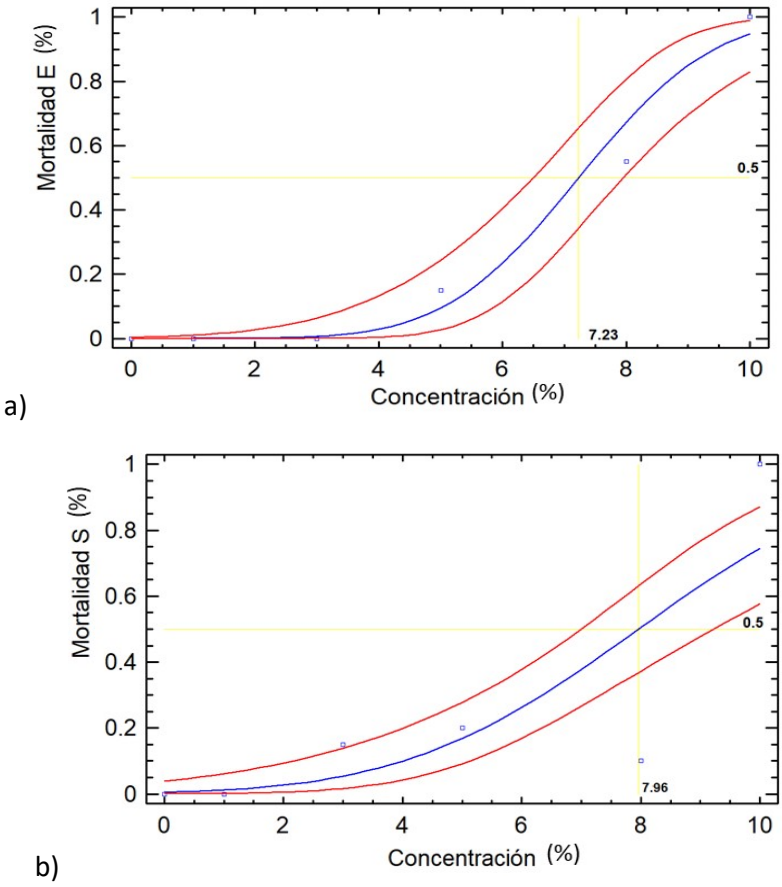

Figura 3. Gráfico del modelo ajustado para fluidos base agua en ensayo con nauplios de *Artemia salina*. a) fluido E; b) fluido S.

En tal caso se utilizó la fracción soluble o acomodada y se determinaron valores de la CL_{50} > 0,1% (1 000 mg/L), lo que indica que no son tóxicos para la biota marina (GESAMP 2002). El análisis Probit estableció una CL_{50} de 7,23 % para el fluido de entrada y de 7,96 % para el fluido de salida con intervalos de confianza del 95%.

La relación entre la concentración de los contaminantes en el ambiente y las respuestas de los organismos expuestos a esos contaminantes en condiciones de laboratorio permite obtener un valor ecotoxicológico de referencia. Dicha relación es relevante para los estudios de riesgo ambiental ya que es un indicativo de alarma para los organismos en su hábitat. Al calcular esa relación (porcentaje de HCT en la zona impactada entre el porcentaje de la CL_{50} del bioensayo) se obtiene un valor, que si este resulta mayor que 1 representa una señal de alarma. En este sentido las relaciones calculadas (0,03) resultaron ser inferiores a 1, lo que confirma la baja toxicidad de los fluidos evaluados.

Por otro lado, la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en agua puede considerarse como una medición aproximada de la cantidad de oxígeno consumida en una oxidación química total de los constituyentes orgánicos hasta productos finales inorgánicos, cuando se determina por el método del dicromato. Los niveles de concentración de DQO en la fase acuosa de las muestras disminuyeron notablemente, lo que se evidencia en los valores obtenidos en los primeros 14 días (figura 4). Tal información denota que son muy biodegradables a esta concentración. Posteriormente los niveles de concentración con los fluidos de entrada y salida no son representativos ya que el intervalo inferior alcanzable por el de método de ensayo es 30 mg/L. La disminución acontecida en el tiempo se reflejó de forma exponencial, similar al comportamiento obtenido para el compuesto de referencia, pero en una magnitud mucho mayor.

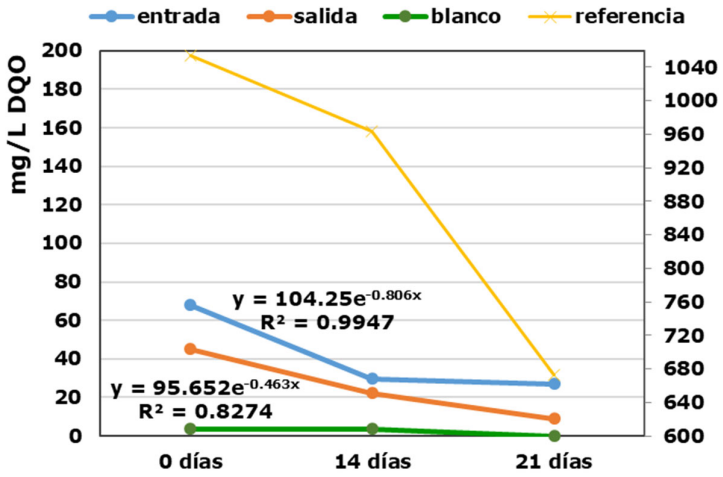

Figura 4. Pruebas de biodegradabilidad, concentraciones expresadas en mg/L DQO.

En la figura 5 se muestra la cinética de biodegradación obtenida para ambas muestras de fluidos de perforación, donde se evidenció una remoción de DQO superior al 50 % en los primeros 14 días. Al transcurso de 21 días se obtuvo una remoción del fluido de entrada al proceso de perforación de 60 % y hasta 80 % para el fluido de salida. Las ecuaciones polinómicas obtenidas para cada fluido siguen una cinética de segundo orden.

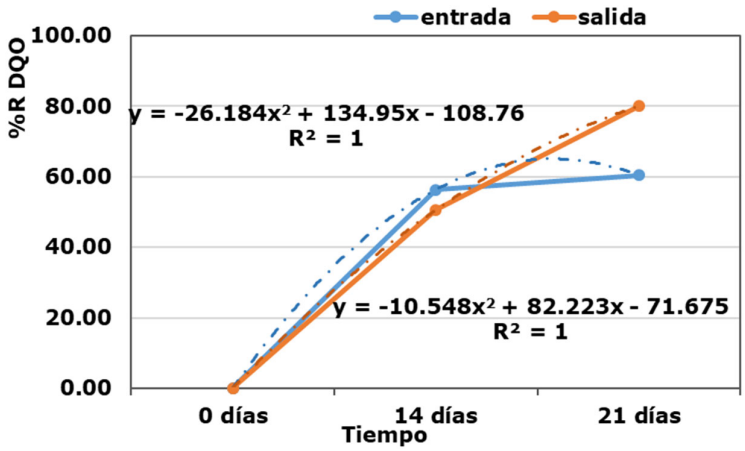

Figura 5. Cinética de biodegradación de los fluidos de entrada y salida del proceso de perforación.

A partir de los 14 días se obtiene una curva de biodegradación con características típicas de degradación y desarrollo de la fase de meseta, por lo que se asigna la eliminación medida del compuesto de prueba a la biodegradación. Estudios similares donde se aplicó el método de Zahn-Wellens (Díaz et al. 2020), pero a un producto utilizado para el control de derrames de hidrocarburos, se obtuvo una remoción de la DQO superior al 20 %. Sin embargo, el período de meseta sólo se desarrolló a partir de los 21 días de ensayo. Tales resultados difieren de los obtenidos en el presente trabajo, lo que sugiere que los fluidos evaluados contenían una cantidad de materia orgánica inferior a la de dicho producto.

Con un estricto control de los parámetros evaluados, se tendrá un resultado alentador al momento de descargar al medio ambiente o reinyección en los puntos destinados de descarga de los fluidos tratados. De este modo se obtendrán beneficios significativos en cuanto a: ahorros económicos importantes y en el límite del riesgo de demandas y futuros gastos de limpieza del medio ambiente. Al respecto se evidencia una concientización por parte de las empresas sobre la importancia del cumplimiento de las legislaciones ambientales y la preservación del medio ambiente.

04 CONCLUSIONES

Los fluidos de perforación base agua analizados no resultan tóxicos para la biota terrestre ni marina, según el criterio de toxicidad consultado, lo que se asocia a bajas concentraciones de G y A (0,7-0,9%) e HCT (0,2-0,3 %) como indicadores de contaminación.

Los fluidos de perforación analizados se consideran biodegradables, de acuerdo a la remoción de DQO obtenida en el tiempo mostrando una cinética de biodegradación que sigue una ecuación polinómica de segundo orden, alcanzando valores de 60 % para el fluido de entrada y 80 %, a los 21 días, en el de salida del proceso.

05 REFERENCIAS

APHA-AWWA-WEF. (2017). "Standard Methods for the examination of water and wastewater., 23 ed. American Public Health Association (APHA), 23rd ed. Ed. R.B. Baird, A.D. Eaton & E.W. Rice, , pp. 4-170, 5-35. ISBN 978-0-87553-287, Washington DC, USA.

Arévalo J. J. (2018). "Valoración de alternativas de tratamiento de fluidos de perforación en la industria petrolera". Tesis de Especialidad, Facultad de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia.

CFR. (2007). Drilling Fluids Toxicity Test. Protection of Environment. Appendix 2 to subpart a of part 435-oil and gas extraction point source category, Subpart A—Offshore Subcategory GPO Access, Code of Federal Regulations (CFR), Environmental Protection Agency (EPA). Washington DC, USA.

Díaz M. A., Rivas L., Martínez J., Teuteló R. y Salazar D. (2020). "Aplicación del método Zahn-Wellens para determinar biodegradabilidad de un producto antiderrames". Rev. Cubana Quím. 32(2): 262-272, ISSN 2224-5421, Cuba

GESAMP (2002). "Report and Studies No. 64. Revised GESAMP Hazard Evaluation Procedure for Chemical Substances Carried by Ships". Group on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP) International Maritime Organization, ISSN 1020-4873, United Kingdom, 137pp.

Guzmán M. A. y Perea L. M. (2015). "Influencia de la concentración del oxígeno disuelto y los nutrientes sobre la biodegradabilidad aerobia de biorresiduos de origen municipal", Tesis de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle. Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, Santiago de Cali, Colombia.

Infante C. y Morales F. A. (2012). "Evaluación de la toxicidad en desechos y suelos petrolizados empleando semillas de *Lactuca sativa L*". Interciencia 37(10): 782-788. ISNN 0378-1844, Venezuela.

ISO 6060. (1989 Confirmado 2019). "Water quality-Determination of the chemical oxygen demand", International Organization for Standardization (ISO), Geneva. Switzerland.

ISO 9888. (1999 Confirmado 2015). "Water Quality. Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium. Static test (Zahn-Wellens Method)", International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland.

NC 32. (2009). "Calidad del suelo. Determinación del pH y la conductividad eléctrica en el extracto de saturación", Oficina Nacional de Normalización (NC), Cuban National Bureau of Standards, La Habana, Cuba.

NC 819. (2017). "Manejo de fondaje de tanques de almacenamiento de petróleo y sus derivados". Oficina Nacional de Normalización (NC), Cuban National Bureau of Standards: La Habana, Cuba.

OECD 207. (1984). "Earthworm, Acute Toxicity Tests". OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Paris, Francia.

StatPoint Inc. (2007), "Statgraphics Centurion XV. versión 15.2.05, Ed. Multilingue, extraído de: www.statgraphics.com. USA.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Yuletsis Díaz Rodríguez https://orcid.org/0000-0002-0705-1439

Desarrolló y dirigió el servicio. Participó en el procesamiento y discusión los resultados. Realizó la escritura del artículo.

Silvia Acosta Díaz https://orcid.org/0000-0002-0140-2760

Realizó los ensayos toxicológicos y la discusión de estos resultados.

Miguel Díaz Díaz https://orcid.org/ 0000-0002-0633-3477

Participó en el desarrollo del servicio y en el procesamiento y discusión los resultados químicos

Lester Rivas Trasancos https://orcid.org/0000-0001-9521-4420

Participó en el desarrollo de la investigación y en la realización de los análisis químicos.

Carlos C. Cañete Pérez https://orcid.org/0000-0002-8609-2553.

Participó en discusión los resultados y en la revisión del artículo.

Roberto Romero Silva https://orcid.org/0000-0001-9074-9178

Participó en el desarrollo del servicio y discusión de los resultados