

Capacidad antioxidante de los taninos dividive (*Caesalpinia coriaria*) en fluido de perforación polimérico base agua calino

Antioxidant capacity of divi-divi tannins (*Caesalpinia coriaria*) in high-lime water-based polymer drilling fluid

Pérez-Cisneros, Miguel Angel*; Rengifo Tovar, Richard Enrique
Intevep, S.A. Urb. Santa Rosa, sector El Tambor, Los Teques, Edo. Miranda,
Caracas, 1020-A, Venezuela. *miguelaperezcisneros@gmail.com
DOI: <https://doi.org/10.53766/CEI/2021.43.01.02>

Resumen

Se evaluó la capacidad antioxidante del polvo tánico de dividive (*Caesalpinia coriaria*) comparativamente con los antioxidantes conocidos, sulfito de sodio y formiato de potasio en formulaciones de fluidos de perforación base agua poliméricos calinos a distintas temperaturas de envejecimiento dinámico. Empleando el permanganato de potasio ($KMnO_4$) como sustancia pro-oxidante, como una alternativa validada a los ensayos DPPH y ORAC. La capacidad (ARP) y eficiencia (AE) antioxidante del polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua (67%), fueron estimadas en 2,17% y $0,72 \times 10^{-3}$ mL.min/ μ g respectivamente. El polvo tánico de dividive sin incrementar la salinidad, proporciona mayor estabilidad a los valores de las lecturas reológicas (VLR) de las formulaciones de los fluidos de perforación después de envejecimiento dinámico, en comparación a las sales de sulfito de sodio y formiato de potasio. El polvo tánico de dividive, inhibe la depolimerización oxidativa de la goma xantano en el seno de las formulaciones de los fluidos de perforación poliméricos calinos a las temperaturas de 200 °F (93 °C), 250 °F (121 °C) y 300 °F (149 °C).

Palabras clave: capacidad antioxidante, taninos de dividive, *caesalpinia coriaria*, fluido perforación polimérico base agua, permanganato de potasio.

Abstract

Divi-divi tannic powder (*Caesalpinia coriaria*) antioxidant capacity was evaluated comparatively with the known antioxidants, sodium sulfite and potassium formate in formulations of water based polymer drilling fluids of high lime content at different dynamic aging temperatures. Using potassium permanganate ($KMnO_4$) as a pro-oxidant substance as a valid alternative to the DPPH and ORAC tests, were estimated the antioxidant capacity and efficiency of the divi-divi tannic powder in its water fraction (67%) in 2.7% and 0.72×10^{-3} mL.min/ μ g respectively. Divi-divi tannic powder, without salinity increasing, provides greater stability to rheological readings values (RRV) of drilling fluid formulations after dynamic aging compared to sodium sulfite and potassium formate salts. Oxidative depolymerization Inhibits of xanthan gum in high-lime water based polymer drilling fluids at temperatures of 200 °F (93 °C), 250 °F (121 °C) and 300 °F (149 °C).

Keywords: antioxidant capacity, divi-divi tannins, *caesalpinia coriaria*, water based polymer drilling fluids, potassium permanganate.

1 Introducción

Las sustancias capaces de retardar o prevenir la oxidación de otras (inhibición oxidativa), comportándose como reductores y actuando en las diferentes etapas o reacciones en cadena oxidativa, son denominadas antioxidantes (Matil 1947, Salehi y col., 2018, Halliwell y col., 1987, Halliwell 1990). Se ilustra en la Figura (1), una clasificación general de los antioxidantes según Carocho y Ferreira (2013). De acuerdo a esta clasificación, los taninos pertenece al grupo de los ácidos fenólicos y específicamente al sub-grupo de los ácidos hidroxibenzoicos de alto contenido en taninos hidrosolubles (elagitaninos y galotaninos) (Okuda 1995, Chung 1998, Nakagawa y col., 1999, Khanbabaee y col., 2001, Edelman y col., 2002, Pérez y col., 2015, Pérez-Cisneros y col., 2019).



Fuente: Carocho y Ferreira, (2013).

Fig. 1. Clasificación general de los antioxidantes.

Los elagitaninos tienen una elevada reactividad y astringencia entre los taninos hidrosolubles, la cual se ve reflejada en la velocidad con que reaccionan con el oxígeno molecular frente a un grupo de taninos estructuralmente diferentes (Michel y col., 2011). Los taninos como sustancias polifenólicas, poseen la capacidad de donar protones o electrones, por lo tanto están habilitados para promover reacciones redox (Kinsella y col., 1993, Giuriginca y col., 2007, Gülçin y col., 2010).

El polvo tánico de dividive es un producto autóctono extraído en seco por medios mecánicos del fruto de mismo nombre, contiene 67% de taninos hidrosolubles, mayoritariamente elagitaninos (Ossipov 2003, Anandhi y col., 2013).

En los fluidos de perforación base agua, se emplean comúnmente las sales de sulfito (sulfito y bisulfito de sodio), sales de formiato, entre otras; como secuestrantes de oxígeno (Popoola 2013). El oxígeno disuelto y sus especies reactivas pueden alterar el potencial redox y propiciar la formación de radicales libres y reaccionar con la estructura molecular de los polímeros y depolimerizarlos (Audibert y col., 1993). Los polímeros naturales en los fluidos tienen la función primaria de proporcionar viscosidad y geles. A este respecto, la goma xantano por su baja toxicidad, biodegradabilidad y más económica que sus pares sintéticos, tiene una alta demanda como aditivo viscosificante o de suspensión, no obstante es estable térmicamente hasta 250 °F (121 °C); su uso a una mayor temperatura, requiere de antioxidantes o secuestrantes

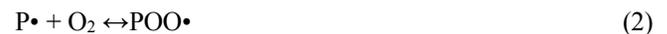
de oxígeno. Los mecanismos degradativos que actúan preferencialmente en estos biopolímeros son, las reacciones redox de depolimerización y la hidrólisis ácida catalizada. Las reacciones pueden ser inducidas por reacciones químicas, por cizallamiento mecánico e irradiación (Reddy y col., 2004). Los biopolímeros y algunos polímeros sintéticos son susceptibles a la descomposición o degradación en la presencia de oxígeno (Ecuación 1).



Dónde:

P: molécula polimérica.

Una vez que la especie radical se ha formado, la reacción con el oxígeno disuelto es extremadamente rápida, formándose el radical hidroperóxido. Propagándose en reacciones en cadena por transferencia de átomos de hidrógeno por oxígeno, hasta el agotamiento del oxígeno existente.



La propuesta que se presenta en esta investigación, trata de la aplicación de polvo tánico de dividive (*Caesalpinia coriaria*), como aditivo antioxidante o secuestrante de oxígeno en fluidos de perforación base agua poliméricos de alto contenido de cal o calinos, con la finalidad de ampliar la funcionalidad operacional de este producto natural autóctono, evaluado por su propiedad defloculante a bajas concentraciones (Pérez y col., 2017, Pérez-Cisneros y col., 2019).

2 Parte Experimental

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

Se empleó un método validado para medir la capacidad de secuestro de oxígeno y radicales, usando el permanganato de potasio (KMnO₄), (pro-oxidante) y ácido tánico (reductor), como alternativa a los ensayos de 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) y la capacidad absorbativa de los radicales de oxígeno (ORAC) (Amponsah y col., 2016).

2.1.1 Preparación de la solución pro-oxidante

Se preparó una solución de 200 µg/mL de KMnO₄ con solución tamponada de fosfato a pH 9. Luego, a partir de esta solución madre se prepara una solución diluida de 80 µg/mL KMnO₄ igualmente tamponada a pH 9.

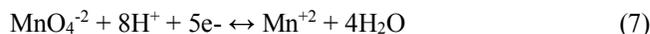
2.1.2 Preparación de la solución estándar reductora

Se elaboró una solución madre de 1.000 µg/mL de ácido tánico marca Merck. Luego, se prepararon las soluciones estándares diluidos de ácido tánico de: 6,25 µg/mL; 15 µg/mL; 25 µg/mL; 45 µg/mL; 65 µg/mL; 85 µg/mL; 105 µg/mL; 130 µg/mL; 160 µg/mL y 200 µg/mL.

2.1.3 Medición espectrofotométrica UV-Visible y elaboración de la curva estándar

En un vial de 10 mL se coloca 1,0 mL de estándar de concentración 6,25 µg/mL de ácido tánico más 3,0 mL de solución de 80 µg/mL de KMnO₄, luego en otro vial de 10 mL, se coloca 1,0 mL de estándar de concentración de 15 µg/mL de ácido tánico más 3,0 mL de solución de 80 ppm de KMnO₄, hasta completar la preparación de la serie de soluciones estándares. El tiempo de reacción-estabilización en los viales fue de 30 minutos a la temperatura ambiente de 25 °C. Trascurrido el tiempo de reacción, se trasvasa por separado cada solución decolorada y de control o blanco (80 µg/mL de KMnO₄) a cubetas de cuarzo de 10 mm de paso de luz. Se mide la absorbancia a la longitud de onda (λ) de 525 nm, con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Visible de ancho de banda variable, marca Perkin Elmer modelo Lambda 35.

Las reacciones redox del KMnO₄ dependen del pH del medio donde ocurre las reacciones. En medio ácido, la reducción del permanganato puede representarse por:



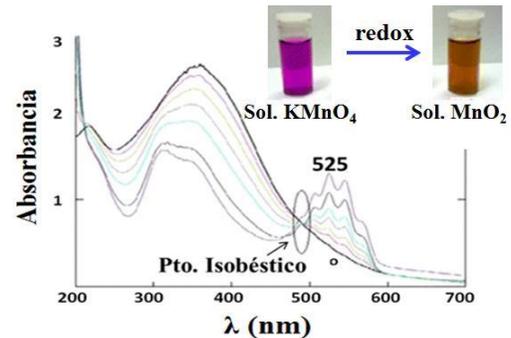
En cambio en medio neutro o alcalino, la reducción del permanganato transcurre del estado de oxidación Mn⁺⁷ a Mn⁺⁴, precipitando el MnO₂ (dióxido de manganeso hidratado) de color marrón oscuro, dando soluciones del mismo color y de mayor densidad (5,03 g/mL).



2.1.4 Medición espectrofotométrica UV-Visible de la muestra

Se pesa 0,1 g de polvo tánico de dividive tamizado a 200 mesh. Se prepara una solución madre de 1.000 µg/mL de polvo tánico de dividive. Luego, ésta solución madre es filtrada con filtro de nylon tipo jeringa de 0,45 µm. Posteriormente, se preparan las soluciones estándares diluidos de muestra de polvo tánico de dividive en concentraciones teóricas similares a los estándares de ácido tánico: 6,25 µg/mL; 15 µg/mL; 25 µg/mL; 45 µg/mL; 65 µg/mL; 85 µg/mL; 105 µg/mL; 130 µg/mL; 160 µg/mL y 200 µg/mL. En un vial de 10 mL se coloca 1,0 mL de muestra de concentración 6,25 µg/mL de polvo tánico de dividive más 3,0 mL de solución de 80 µg/mL de KMnO₄. En otro vial de 10 mL, se agrega un 1,0 mL de muestra de concentración de 15 µg/mL de polvo tánico de dividive más 3,0 mL de

solución de 80 µg/mL de KMnO₄, hasta completar la serie de las soluciones de muestra. El tiempo de reacción-estabilización de la decoloración en los viales fue de 30 minutos a la temperatura ambiente de 25°C. Trascurrido el tiempo de reacción, se trasvasa por separado cada solución decolorada y la solución control de 80 µg/mL de KMnO₄ a cubetas de cuarzo de 10 mm de paso de luz. Se mide la absorbancia a la longitud de onda (λ) de 525 nm (Figura 2).



Fuente: Jaganyi y col., (2013).

Fig. 2. Espectro UV-Visible de una solución de concentración fija de KMnO₄ a una λ 525 nm, variando la cantidad de Na₂SO₃ (reductor).

El efecto de inhibición o secuestrante del antioxidante sobre el KMnO₄, se calcula mediante la representación gráfica del % efecto inhibición vs. logaritmo natural de la concentración de antioxidante (Ecuación 9).

$$\% \text{ Efecto inhibición} = \left(\frac{A_{\text{Control}} - A_{\text{Muestra}}}{A_{\text{Muestra}}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Dónde:

A_{Control}: absorbancia del control (blanco) 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 EC₅₀ o IC₅₀, se realiza mediante la interpolación del valor porcentual de la absorbancia remanente del 50% (%A_{rem}), interceptando la concentración del antioxidante (eje de las abscisas) y graficando el porcentaje de absorbancia remanente vs. la concentración del antioxidante o puede hallarse por medio de la diferencia porcentual de las absorbancias entre la muestra y el control (%ΔAbs) vs. concentración del antioxidante (Povocić y col., 2012).

$$\% A_{\text{rem}} = \left(\frac{A_{\text{Muestra}}}{A_{\text{Control}}} \right) \times 100 \quad (10)$$

$$\% \Delta \text{Abs} = 100 - \left[\left(\frac{A_{\text{Muestra}}}{A_{\text{Control}}} \right) \times 100 \right] \quad (11)$$

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

$$\% ARP = \left(\frac{1}{EC_{50}} \right) \times 100 \quad (12)$$

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 se denomina la eficiencia antiradical que depende del tiempo de reacción-estabilización con el oxidante (AE, por sus siglas en inglés) (Sánchez-Moreno y col., 1998, Prior y col., 2005, Chanda y col., 2009).

$$AE = \left(\frac{1}{EC_{50}} \right) \times TEC_{50} \quad (13)$$

2.2 Metodología para la evaluación del polvo tánico de dividive como antioxidante (secuestrante de oxígeno) en fluido de perforación polimérico base agua de alto contenido de cal o calino

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. Los efectos del oxígeno disuelto y 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 (valores 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; asumiendo que el único aditivo con la función primaria de proporcionar viscosidad proviene del biopolímero (Villada y col., 2017, Ismaili y col., 2020). Para la evaluación del desempeño reológico de los fluidos de perforación con el polvo tánico de dividive, se formularon los fluidos con dos antioxidantes comerciales, sulfito de sodio y formiato de potasio a modo comparativo.

2.2.1 Preparación del fluido de perforación base agua polimérico de alto contenido de cal o calino

Siguiendo las normas API 13I, (1997) y API 13B-1 ANSI/API 13B-1/ISO 10414-1, (2003); se tomó como barril equivalente de fluido de perforación (42 galones), el volumen de 350 mL. Se asume que un (1) g de cualquier sustancia es equivalente a una (1) libra (lb) por barril (lb/bbl). En la evaluación del polvo tánico de dividive, se formularon 12 fluidos de perforación base agua por triplicado a tres distintas temperaturas de envejecimiento dinámico 200 °F, 250 °F y 300 °F (Tabla 1). Los fluidos fueron preparados siguiendo los procedimientos aplicados en las operaciones de campo en el Oriente de Venezuela. Las lecturas reológicas se realizaron con un viscosímetro rotacional Fann 35A de lectura directa idóneo para fluidos de perforación. Las sales más utilizadas en los fluidos de perforación base agua son el sulfito sódico y el formiato potásico y normalmente se aplican en

concentraciones máximas de 2 lb/barril (Watson y col., 1977, Oswald y col., 2006).

Tabla 1. Formulaciones de los fluidos poliméricos calinos con sulfito sódico (FS), formiato potásico (FFP) y polvo tánico dividive (FD).

Componentes	UN	FBase	FS	FFP	FD
Agua	mL	319,2	319,2	319,2	319,2
Pac-L	lb	3,0	3,0	3,0	3,0
Cal hidratada	lb	3,0	3,0	3,0	3,0
Goma Xantano	lb	3,0	3,0	3,0	3,0
Sulfito sódico (S)	lb	0,0	2,0	0,0	0,0
Formiato Potásico (FK)	lb	0,0	0,0	2,0	0,0
Polvo tánico dividive (D)	lb	0,0	0,0	0,0	3,0
Barita D= 10 lb/gal/pH 9,5	lb	86,84	86,84	86,84	86,84

2.3 Determinación de masa molar mediante cromatografía líquida de exclusión por tamaño (CET)

La determinación de las masas moleculares promedios, se realizó por medio de un Cromatógrafo Líquido Marca Agilent Technologies, modelo HPLC 1200, con un detector de índice de refracción y una bomba cuaternaria. El procesador de datos basado en el software ChemStation. Las columnas cromatográficas estuvieron conformadas de la siguiente manera: pre-columna PL aquagel OH 15 µm de 50 x 7,5 mm más PL aquagel OH 40 15 µm de 300 x 7,5 mm. y PL aquagel OH 60 15 µm de 300 x 7,5 mm. Las condiciones operativas del análisis fueron: fase móvil agua destilada/flujo 1,0 mL/min, isocrático/temperatura columna y detector 35 °C respectivamente. Volumen de inyección 30µL, con tiempo de retención de 35 minutos.

2.3.1 Preparación de patrones/Curva estándar

Se empleó la poliacrilamida marca Merck como estándar en 10 mL de la fase móvil (agua destilada) y filtradas con filtro jeringa de nylon de 0,45 µm. Para un intervalo de pesos moleculares entre 17.300 a 6.500.000 D.

2.3.2 Preparación de las muestras de fluido

Los fluidos sin y con polvo tánico de dividive, después de envejecer a 200 °F, 250 °F y 300 °F respectivamente, se filtraron con papel Whatman N° 40, de acuerdo al procedimiento de filtrado API (API 13B-1 ANSI/API 13B-1/ISO 10414-1, 2003). Luego, a cada muestra de filtrado se filtran nuevamente con filtro de nylon de 0,45 µm tipo jeringa.

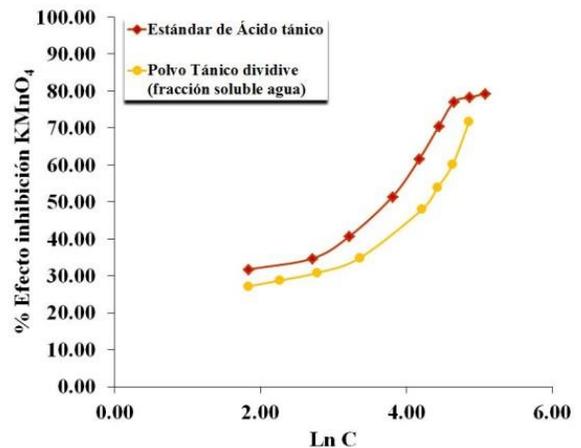
3 Resultados y Discusión

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

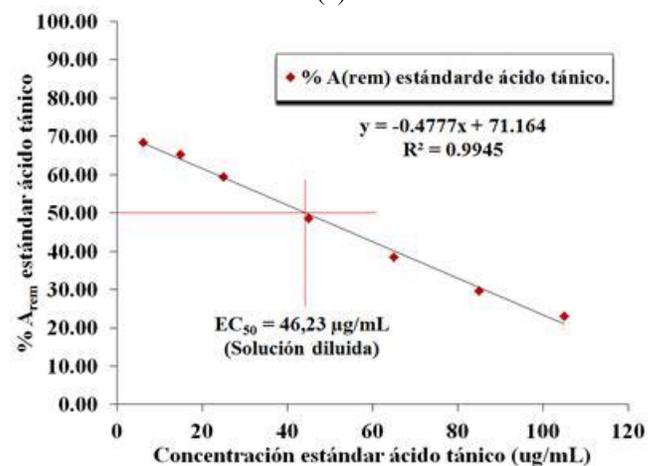
Los índices EC₅₀ del polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua y el estándar de ácido tánico, fueron de

184,40 (EC_{50} 46,10 $\mu\text{g/mL}$ en solución diluida) y 184,90 (EC_{50} 46,23 $\mu\text{g/mL}$ en solución diluida) con factores de dilución de 4, respectivamente. Amponsah y col., (2016), reportaron un índice EC_{50} para el ácido tánico por el mismo método de KMnO_4 de 50,67 $\mu\text{g/mL}$ para la solución diluida y 202,68 $\mu\text{g/mL}$ para la solución concentrada. Anandhi y col., (2013), hallaron los índices EC_{50} del dividive (*Caesalpinia coriaria*) en extractos del fruto utilizando (4) cuatro distintos solventes y aplicando los métodos DPPH y FRAP. Los valores EC_{50} /DPPH extractos tánicos del fruto dividive fueron: 70,50 $\mu\text{g/mL}$ (acetona), 120,00 $\mu\text{g/mL}$ (acetato de etilo), 122,21 $\mu\text{g/mL}$ (agua) y 150,55 $\mu\text{g/mL}$ (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 de polvo tánico de dividive, es obtenida por separación mecánica del fruto de dividive, no se emplea solvente alguno, descartándose la fibra y el pericarpio, los cuales contienen también sustancias fitoquímicas. Por otra parte, el polvo tánico de dividive no presenta algunas de las sustancias fitoquímicas polares y no polares contenidas en el fruto completo capaces de ser solubilizadas y extraídas selectivamente por los solventes implementados (Zhao y col., 2006, Pérez-Cisneros y col., 2019). A este respecto, inferimos que el valor de EC_{50} para el polvo tánico de dividive reportado por los distintos autores, debería ser inferior comparativamente a los valores EC_{50} medidos en los extractos etanólicos. Sólo el EC_{50} (etanol) por el método FRAP fue el mayor. La capacidad (ARP) y eficiencia (AE) antioxidante del polvo tánico de 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 $0,72 \times 10^{-3}$ mL.min/ μg respectivamente. La capacidad antioxidante del polvo tánico de divide, es consistente con los resultados reportados por Barbehenn y col., (2006), señalando que los taninos elágicos exhiben una mayor eficiencia en los procesos oxidativos en la defensa de la planta que los taninos condensados, oxidándose rápidamente a quinonas, comportándose como antioxidantes. Se presenta en las Figuras (3a y 3b) los efectos de inhibición de KMnO_4 por parte del ácido tánico y el polvo tánico de dividive, así como el índice EC_{50} del ácido tánico, utilizado como estándar.

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



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Efecto de inhibición del KMnO_4 por parte del ácido tánico y el polvo tánico de dividive (fracción soluble en agua) y (b) índice EC_{50} estimado para ácido tánico, utilizado como estándar.

En orden a las ideas anteriores, Rubio y col., (2014), propusieron un mecanismo de reacción para la oxidación del fenol por sustancias oxidantes en medio ácido y básico la formación del radical dihidroxilo-ciclohexadieno, un intermedio inestable que elimina el agua para estabilizarse, generando radicales fenoxílicos que conducen principalmente a la formación hidroquinona y catecol, sin embargo si las condiciones oxidantes persisten, se formará el ácido oxálico y finalmente CO_2 y H_2O .

3.2 Evaluación del polvo tánico de dividive como antioxidante en fluido de perforación base agua polimérico de alto contenido de cal o calino

Se presenta en las Tablas (2, 3 y 4), los valores promedios de las lecturas reológicas (\overline{VLR}) de los fluidos, antes y después del envejecimiento dinámico por 16 horas a tres

distintas temperaturas. Estas mediciones comparativas fueron realizadas por triplicado, permitiendo observar el efecto antioxidante de las sustancias sobre la pérdida o ganancia (conservación) porcentual de los VLR iniciales en función de la temperatura de envejecimiento dinámico de los fluidos (Tablas 5 y 6).

Tabla 2. Valores promedios de las lecturas reológicas de los fluidos base y sulfito sódico (FS), antes y después de envejecimiento dinámico a 200 °F, 250 °F y 300 °F.

Temperatura (°F)/(°C)	TCi (s ⁻¹)	F.Base Antes Envej. (°)	FS Antes Envej. (°)	F.Base Después Envej. (°)	FS Después Envej. (°)
200/93	1021	140	115	75	81
	511	110	91	56	64
	340	96	78	46	57
	170	75	63	35	46
	10.2	31	30	9	19
250/121	1021	126	118	12	60
	511	106	91	5	44
	340	89	78	4	36
	170	67	62	1	26
	10.2	26	30	0	5
300/149	1021	148	136	11	41
	511	118	108	6	25
	340	102	93	3	20
	170	82	73	2	14
	10.2	36	32	1	4

Tabla 3. Valores promedios de las lecturas reológicas de los fluidos base y formiato (FFP), antes y después de envejecimiento dinámico a 200 °F, 250 °F y 300 °F.

Temperatura (°F)/(°C)	TCi (s ⁻¹)	F.Base Antes Envej. (°)	FFP Antes Envej. (°)	F.Base Después Envej. (°)	FFP Después Envej. (°)
200/93	1021	140	133	75	81
	511	110	103	56	62
	340	96	88	46	53
	170	75	68	35	40
	10.2	31	27	9	15
250/121	1021	163	12	67	126
	511	129	5	50	106
	340	113	4	42	89
	170	89	1	33	67
	10.2	37	0	13	26
300/149	1021	155	25	9	118
	511	123	14	6	94
	340	116	11	4	81
	170	84	1	1	66
	10.2	35	1	1	29

Tabla 4. Valores promedios de las lecturas reológicas de los fluidos base y polvo tánico dividive (FD), antes y después de envejecimiento dinámico a 200 °F, 250 °F y 300 °F.

Temperatura (°F)/(°C)	TCi (s ⁻¹)	F.Base	FD	F.Base	FD
-----------------------	------------------------	--------	----	--------	----

		Antes Envej. (°)	Antes Envej. (°)	Después Envej. (°)	Después Envej. (°)
200/93	1021	149	137	73	125
	511	119	115	55	102
	340	101	102	49	90
	170	80	83	36	74
	10.2	36	39	15	39
250/121	1021	126	152	12	93
	511	106	128	5	79
	340	89	115	4	69
	170	67	92	1	57
	10.2	26	43	0	21
300/149	1021	148	129	11	82
	511	118	101	6	67
	340	102	90	3	60
	170	82	73	2	49
	10.2	36	34	1	20

Tabla 5. Pérdida promedio porcentual de los VLR de los fluidos sin antioxidantes en función de la temperatura de envejecimiento dinámico.

Temperatura (°F)	F. Base envejecido x 16 horas
	Pérdida \overline{VLR} (%)
200	54 ± 2
250	96 ± 2
300	96 ± 2

Tabla 6. Pérdida promedio porcentual de los VLR de los fluidos con las distintas sustancias antioxidantes en función de la temperatura de envejecimiento dinámico.

Temperatura (°F)	Sulfito sódico (FS)	Formiato potásico (FFP)	Polvo tánico dividive (FD)
	Pérdida \overline{VLR} (%)	Pérdida \overline{VLR} (%)	Pérdida \overline{VLR} (%)
200	51 ± 3	46 ± 2	42 ± 2
250	56 ± 5	50 ± 2	22 ± 5
300	84 ± 3	95 ± 2	43 ± 2

$$\% \text{ Pérdida } VLR_{TCi} = \left(\frac{VLR_{Antes}^{TCi} - VLR_{Después}^{TCi}}{VLR_{Antes}^{TCi}} \right) \times 100 \quad (13)$$

$$\% \text{ Pérdida } \overline{VLR}_t = [\sum_i^n (\% \text{ Pérd. } VLR_{TCi})] / N \quad (14)$$

$$\% \text{ Ganancia } \overline{VLR}_t = \% (VLR_{Ant.} - \overline{VLR}_{sin Ant.}) \quad (15)$$

Dónde:

$\% \text{ Pérdida } VLR_{TCi}$: pérdida porcentual de valor de lectura reológica medida por cada tasa de corte (TC), a una determinada temperatura de envejecimiento dinámico.

$\% \text{ Pérdida } \overline{VLR}(t)$: pérdida promedio porcentual de valor de lectura reológica, a una determinada temperatura de envejecimiento dinámico.

$\% \text{ Ganancia } \overline{VLR}$: ganancia promedio porcentual de los valores de lecturas reológicas.

VLR_{antes}^{TCi} : valor de la lectura reológica, antes de envejecimiento sin o con antioxidantes, a la tasa de corte i .

$VLR_{después}^{TCi}$: valor de la lectura reológica, después de envejecimiento sin o con antioxidantes, a la tasa de corte i .

N : número de lecturas reológicas medidas, en cada temperatura de envejecimiento dinámico.

$\%VLR_{Ant.}$: porcentaje promedio de los valores lecturas reológicas con antioxidante.

$\%VLR_{sin Ant.}$: porcentaje promedio de los valores lecturas reológicas sin antioxidante.

En la Figura (4a), se exhibe el desempeño reológico del fluido de perforación que contiene 2 lb/barril de sulfito sódico a la temperatura de envejecimiento de 200 °F x 16 horas. En las operaciones de perforación, una temperatura de 200 °F se considera baja, para este tipo de fluido, pero no para la goma xantano. Este polímero puede funcionar como si fuera un sensor de la evolución de la degradación térmica del fluido, basada en su estabilidad, que va desde 158 °F (70 °C) hasta 258 °F (120 °C), la cual es adecuada para los fines de esta investigación. Se puede observar como el fluido base con sulfito, registró una pérdida promedio de los VLR iniciales del 51% y el fluido formulado sin sulfito perdió el 54% de los VLR iniciales. A esta temperatura, las pérdidas porcentuales de los VLR fueron similares. El sulfito logró evitar una pérdida adicional de sólo 3% (% Ganancia) de los VLR iniciales. En las operaciones de perforación, el fluido de perforación no recircula por el sistema a temperatura constante y está constantemente expuesto a los esfuerzos de corte, por ende la pérdida de los VLR podría ser mayor, a causa de la cizalla que experimenta los componentes poliméricos (Skalle 2013).

En la Figura (4b), se muestra el comportamiento reológico del fluido de perforación con 2 lb/barril de formiato potásico a la misma temperatura de envejecimiento. El fluido tuvo una caída promedio de los VLR iniciales de 46%. El fluido sin formiato, registró una mayor caída de los VLR iniciales con 54%, observándose un efecto antioxidante ligeramente mayor al fluido con sulfito, con una ganancia de los VLR de 8%. 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 y col., 2007, Cabot y col., 2015). Se expone en la Figura (4c), el perfil reológico del fluido con 3 lb/barril de polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua, equivalente a 2 lb/barril (Pérez-Cisneros y col., 2019). El fluido base con polvo tánico de dividive, tuvo una pérdida promedio de los VLR iniciales de 42%. Mostrando la mayor ganancia de los VLR frente a los fluidos con sulfito y formiato, con 53%.

El efecto antioxidante de las sustancias en los fluidos de perforación después del envejecimiento dinámico a 200 °F por 16 horas en función de la ganancia %VLR, mostró el siguiente orden relativo: polvo tánico dividive > formiato potásico > sulfito sódico.

Se presenta en la Figura (5a), el perfil reológico del fluido que contiene 2 lb/barril de sulfito sódico a una temperatura de envejecimiento de 250 °F x 16 horas. El fluido con sulfito muestra una pérdida de los VLR iniciales de 56%. Logrando retener el 40% de los VLR iniciales.

Se ilustra en la Figura (5b), el comportamiento reológico del fluido con 2 lb/barril de formiato. El fluido tuvo una pérdida de los VLR iniciales de 50%, evitando una pérdida del 46% de los VLR iniciales.

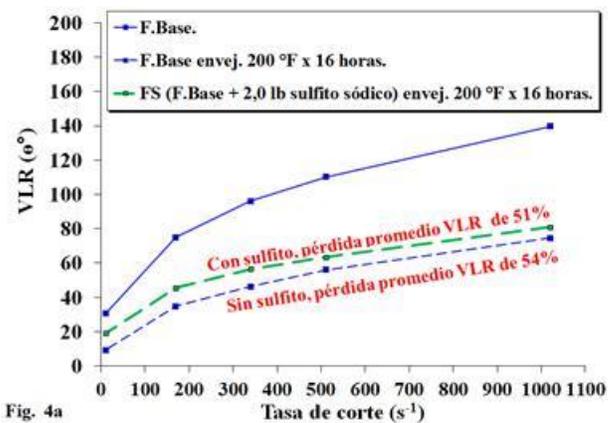


Fig. 4a

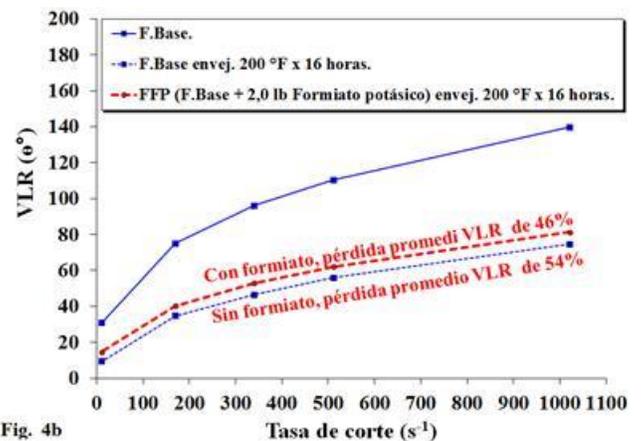


Fig. 4b

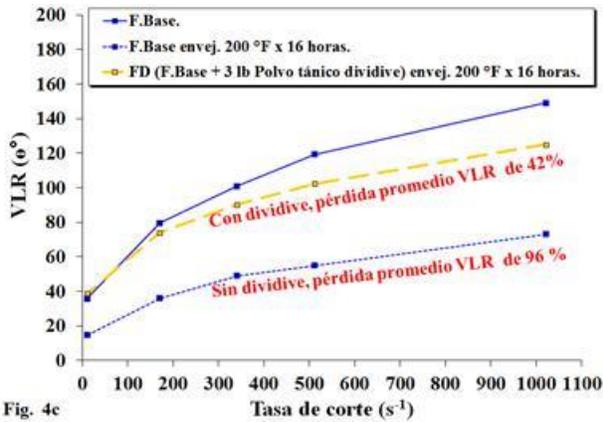


Fig. 4c

Fig. 4. Desempeños de los fluidos de perforación con (a) Sulfito sódico, (b) Formiato potásico y (c) Polvo tánico de dividive, después de envejecimiento dinámico por 16 horas a 200 ºF.

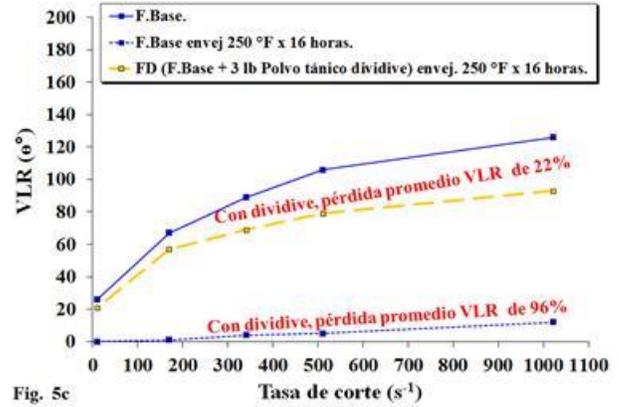


Fig. 5c

Fig. 5. Desempeños de los fluidos de perforación con (a) Sulfito de sodio, (b) Formiato de potasio y (c) Polvo tánico de dividive, después de envejecimiento dinámico por 16 horas a 250 ºF.

Se muestra en la Figura (5c), el perfil reológico del fluido de perforación con 3 lb/barril de polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua. El fluido con polvo tánico de dividive, presentó una pérdida de los VLR iniciales de 22%, reteniendo el 74% de los VLR iniciales, mostrando a ésta temperatura, mejor desempeño frente al sulfito y formiato.

Este efecto antioxidante del dividive, es debido a su alto contenido de elagitaninos, grupo de elevada reactividad ante el oxígeno entre los taninos hidrosolubles (Bharathi Kumar 2008, Michel y col., 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 y col., 2017). El efecto antioxidante en los fluidos, después del envejecimiento dinámico por 16 horas a 250 ºF en función de la ganancia %VLR, mostró el siguiente orden relativo: polvo tánico dividive > formiato potásico > sulfito sódico.

En la Figura (6a), se observa el desempeño reológico del fluido que contiene 2 lb/barril de sulfito sódico a una temperatura de envejecimiento de 300 ºF por 16 horas. El fluido con sulfito muestra una pérdida de los VLR iniciales de 84%, reteniendo el 12% de los VLR iniciales.

Se muestra en la Figura (6b), el comportamiento reológico del fluido con 2 lb/barril de formiato potásico. Este fluido experimentó una pérdida de los VLR iniciales de 95%, por lo cual no logró evitar la degradación térmica completa de la goma xantano.

Se presenta en la Figura (6c), el perfil reológico del fluido de perforación con 3 lb/barril de polvo tánico de dividive en su fracción soluble en agua. Este fluido manifestó una pérdida de los VLR iniciales de 43%, logrando retener el 53% de los VLR iniciales, exhibiendo a 300 ºF el mejor desempeño frente a las dos sales. Los VLR iniciales no pudieron ser retenidos por las sales de sulfito y formiato a 300 ºF. El efecto antioxidante en los fluidos después del envejecimiento dinámico por 16 horas a 300 ºF en función de la ganancia %VLR, mostró el siguiente orden relativo: polvo tánico dividive > sulfito sódico > formiato potásico.

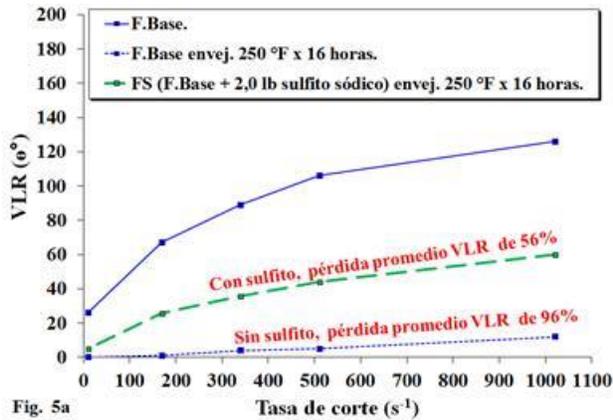


Fig. 5a

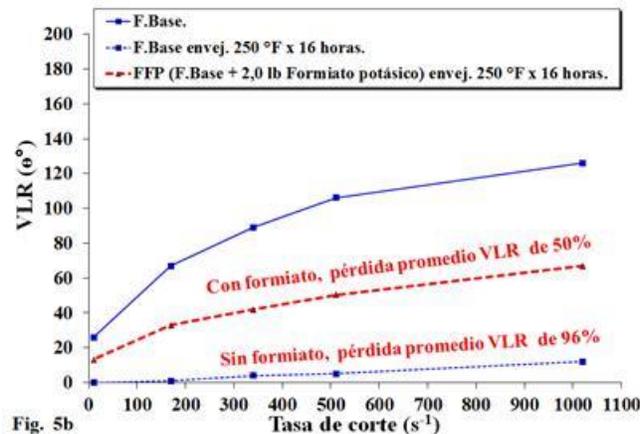


Fig. 5b

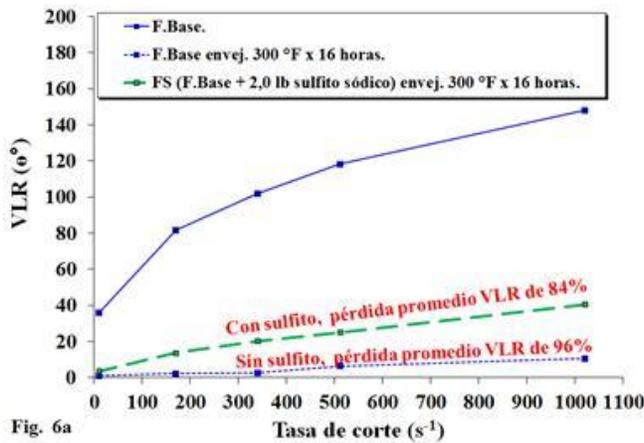


Fig. 6a

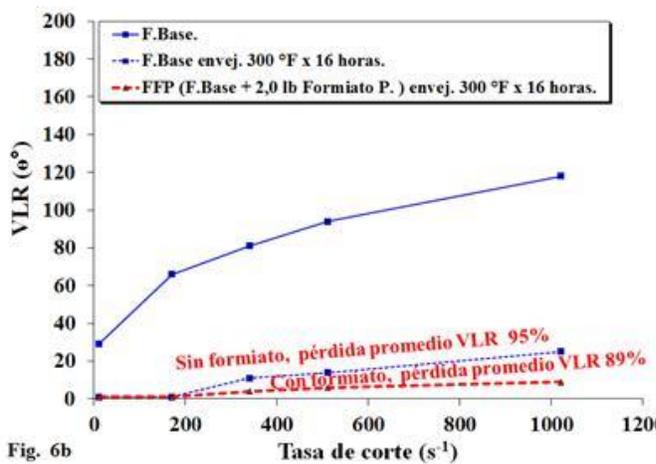


Fig. 6b

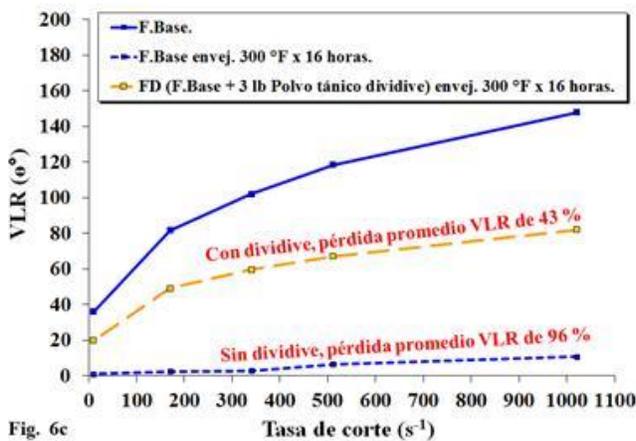


Fig. 6c

Fig. 6. Desempeños de los fluidos de perforación con (a) Sulfito de sodio, (b) Formiato de potasio y (c) Polvo tánico de dividive, después de envejecimiento dinámico por 16 horas a 300 °F.

A la temperatura de envejecimiento de 300 °F, la estabilidad térmica de la goma xantano 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. La goma xantano tiene una propiedad interesante, cuando la temperatura transición de fusión (T_m) es alcanzada, experimenta una caída drástica de la viscosidad, a razón de un cambio conformacional de la molécula, el cual es reversible al enfriarse, regresando a los valores reológicos iniciales (Moorhouse y col., 1977, Cabot y col., 2015). También, manifiesta una relación directamente proporcional con la temperatura de transición de fusión y la fuerza iónica, esto es, a mayor fuerza iónica mayor será la temperatura de 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. No obstante, a expensas de incrementar la tasa de corrosión en equipos y tuberías, lo cual pudiera minimizarse con la aplicación del polvo tánico de dividive (Figura 17).



Fuente: Cabot y col., (2015).

Fig. 7. Esquema ilustrativo del comportamiento de la goma xantano cuando alcanza la temperatura de transición de fusión (T_m).

3.3 Determinación de masa molar mediante cromatografía líquida de exclusión por tamaño (CET)

Se muestra en la Figura (8), la distribución de las masas moleculares promedios de dos muestras de filtrados de los fluidos de perforación base agua poliméricos calinos, con goma xantano y goma xantano-polvo tánico de dividive (fracción soluble en agua), después del envejecimiento dinámico por 16 horas a tres diferentes temperaturas.

Se puede observar en los elugramas 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 de los VLR de los fluidos expuestos a éstas temperaturas sin el secuestrante de oxígeno. En cambio, en los elugramas de las muestras de filtrados que contienen goma xantano y polvo tánico de dividive, señalados con la letra (B) no se aprecia significativamente la depolimerización oxidativa de la goma xantano. Por ende, el polvo tánico de dividive ejerce un efecto antioxidante en las soluciones acuosas de la goma xantano y de igual manera en los fluidos ensayados.

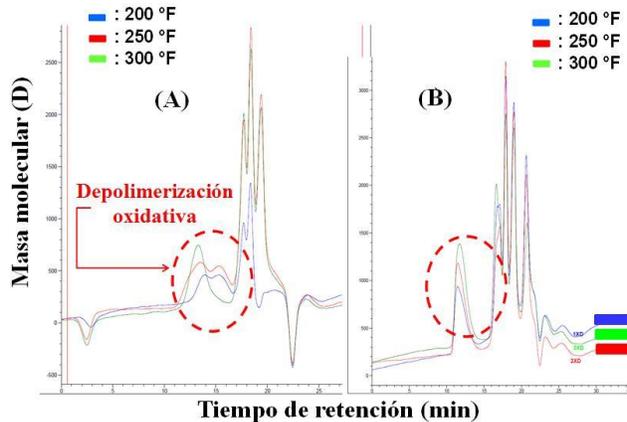


Fig. 8. Elugramas de la distribución de las masas moleculares promedio. (A) Filtrados API de los fluidos con goma xantano y (B) Filtrados API de los fluidos con goma xantano-polvo tánico de dividive a tres distintas temperaturas de envejecimiento dinámico por 16 horas.

4 Conclusiones

La capacidad (ARP) y eficiencia (AE) antioxidante del polvo de tanino dividive en su fracción soluble en agua, fueron estimadas en 2,17% y $0,72 \times 10^{-3}$ mL.min/ μ g respectivamente.

El polvo tánico de dividive sin incrementar la salinidad del fluido, proporciona mayor estabilidad de los VLR después de envejecimiento dinámico, en comparación a las sales de sulfito sódico y formiato potásico.

El tanino dividive en su fracción soluble en agua (67%), inhibe la depolimerización oxidativa de la goma xantano en las formulaciones de los fluidos de perforación poliméricos de alto contenido de cal o calinos a temperaturas de envejecimiento dinámico de 200 °F, 250 °F y 300 °F respectivamente.

Conflicto de intereses:

Los autores declaran que no hay conflicto de intereses.

Referencias

Ahmad P, 2014, Oxidative damage to plants. Antioxidant networks and signaling. Academic Press.

Amponsah I. K., Orman E, Mensah AY, Mainoo F, Sarpong FA, Sarpong LM, 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.

API 13B-1 ANSI/API 13B-1/ISO 10414-1, 2003. Recommended Practice for field testing water-based drilling fluids. 3th Ed.

API 13I, (1997). Laboratory testing of drilling fluids. 7Th Ed.

Audibert A, Lecourtier J, 1993, Stability of water-soluble polymers in the presence of corrodible materials. Polymer degradation and stability, 40(2), 151-165.

Barbehenn RV, Jones CP, Hagerman AE, Karonen M, Salminen JP, 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.

Bharathi Kumar VT, 2008, Evaluation of antioxidant properties of *Canthium pervifloran*. Lam. Leaves, Nat Prod Rad, 7(2), 122-126.

Blois MS, 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, Nature, 181(4617), 1199-1200.

Cabot SH, Kaminski L, Cabot F, Downs J, Brines FLtd, 2015. Xanthan stability in formate brines-formulating non-damaging fluids for high temperature applications, SPE-174228-MS.

Carocho M, Ferreira IC, 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.

Chanda S, Dave R, 2009. In vitro models for antioxidant activity and some medicinal plants possessing antioxidant properties, Afri. J. Microbiol. Res, 3,13.

Chung KT, Wong TY, Wei CI, Huang YW, Lin Y, 1998, Tannins and human health: a review, Critical reviews in food science and nutrition, 38(6), 421-464.

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.

Gülçin İ, Huyut Z, Elmastaş M, Aboul-Enein HY, 2010, Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid, Arabian Journal of Chemistry, 3(1), 43-53.

Halliwell B, 1990, How to characterize a biological antioxidant, Free radical research communication, 9(1), 1-32.

Halliwell B, Gutteridge JM, Arvoma OI, 1987, The deoxyribose methods a simple "test-tube" assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals, Analytical Biochemistry; 165:215-219.

Ismali AR, Norddin MM, Latefi NA, Oseh JO, Ismail I, Gbadamosi AO, Agi AJ, 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.

Khanbabaee K, Van Ree T, 2001, Tannins: classification and definition, Nato. Prod. Rep.. 18, 641-649.

Khouryieh HA, Herald TJ, 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.

Koch GH, Brongers MP, Thompson NG, Virmani YP, Payer JH, 2002, Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, NACE International: Houston, TX, USA. No. FHWA-RD-01-156, 1-12.

- Lambert F, Milas M, Rinaudo M, 1982, Gel permeation chromatography of the xanthan gum using a light scattering detector, *Polymer Bulletin*; 7, 185-189.
- Matill HA, 1947, *Antioxidan*, *Annu Rev. Biochem*, 16:177-192.
- Michel J, Jourdes M, Silva MA, Giordanengo T, Mourey N, Teissedre PL, 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.
- 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.
- Nakagawa K, Sugita M, 1999, Spectroscopic characterization and molecular weight of vegetable tannins, *J.Soc. Leather Tech. Chem.* 83 (5), 261-264.
- 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.
- 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 pp.
- Oswald RJ, Knox DA, Monem MR, 2006. Taking non-damaging fluids to new extremes: formate-based drilling fluids for high-temperature reservoirs, in SPE international symposium and exhibition on formation damage control. Oxford W, Foss R, 1958. Corrosion of oil and gas well equipment, API.
- 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.
- Pérez MA, Colina RA, 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 MA, 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 MA, Rengifo R, Álvarez A, De Giner GF, 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.
- Popoola LT, Grema AS, Latinwo GK, Gutti B, Balogun AS, 2013, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 35.
- Popović BM, 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.
- Prior RL, 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.
- Reddy T, Tammissetti S, 2004, Free radical degradation of Guar gum, *Polymer Degradation and stability*; 86:455-459.
- 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.
- Salehi B, Martorell M, Arbiser JL, Sureda A, Martins N, Maurya PK, Sharifi-Rad J, 2018, Antioxidants: Positive or negative actors?, *Biomolecules*, 8(4), 124.
- 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.
- Skalle P, 2013, *Drilling Fluids Engineering*, 4th Ed, 1-159.
- 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.
- Watson JL, Carney LL, 1977, U.S. Patent No. 4,059,533. Washington, DC US. Patent and Trademark Office.
- Zhao H, Dong J, Lu J, Chen J, Li Y, Shan L, Gu G, 2006. Effects of extraction solvent mixtures on antioxidant activity evaluation and their extraction capacity and selectivity for free phenolic compounds in barley (*Hordeum vulgare L.*), *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(19), 7277-7286.

Recibido: 09 de marzo de 2021

Aceptado: 09 de agosto de 2021

Pérez Cisneros, Miguel Angel: Doctor en ciencias de la ingeniería (UCV). Químico de formación (UCV) con maestría en ingeniería ambiental (UCAB). Especialista avanzado en el Intevep S.A., con 35 años de experiencia.

📧 <https://orcid.org/0000-0003-3839-3332>.

Rengifo Tovar, Richard Enrique: MSc en ingeniería de perforación (LUZ). Ingeniero de Petróleo (UCV). Profesional I&D principal en el Intevep, S.A., con 31 años de experiencia. Correo electrónico: rengifor@pdvsa.com.

📧 <https://orcid.org/0000-0003-1997-5003>

