

Artículo de investigación

Comportamiento eléctrico del coque de petróleo

María Specht ¹ 

¹ Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ), Caracas, Venezuela.

Resumen

El coque de petróleo es un subproducto derivado de los procesos de mejoramiento y refinación del crudo de petróleo. Su aprovechamiento en Venezuela es limitado, mientras que en otros países se usa como generador de electricidad y vapor. Una potencial aplicación industrial en Venezuela podría ser como relleno de camas anódicas (*Backfill*) en sistemas de protección catódica por corriente impresa, sustituyendo el material importado. El objetivo de este artículo, es mostrar las propiedades eléctricas del coque de petróleo venezolano, comparando: i) el coque de petróleo venezolano verde, antes de calcinar (PAV); ii) el coque de petróleo calcinado (PAC) procesado en hornos de cocción estáticos; iii) el coque de petróleo importado (L); iv) el coque comercial nacional (D) que se usa en sistemas de protección catódica. A estos materiales se les hizo: a) caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); b) análisis químico; c) determinación de la densidad, porosidad, granulometría y d) ensayo de resistividad eléctrica. Los resultados sugieren que el coque venezolano calcinado (PAC), tiene una composición química es similar al coque de petróleo importado (L) y su resistividad eléctrica es menor a 50 Ω .cm, haciéndolo adecuado para ser usado como material de relleno en camas anódicas y para sustituir las importaciones del *Backfill*.



Recibido: 15 de diciembre del 2024

Aceptado: 6 de febrero del 2025

Publicado: 6 de marzo del 2025

Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

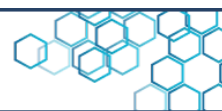
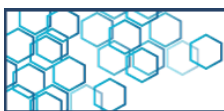
DOI: 10.5281/zenodo.14706817

***Autor para correspondencia:**

María Isabel Specht

e-mail: chabela.specht@gmail.com

Palabras clave: *Backfill*; Coque de Petróleo Calcinado; Coque de Petróleo Fluidizado; Coque de Petróleo Retardado; Material de Relleno en Lecho de Ánodos Sistemas de Protección Catódica con Corriente Impresa.



Research article

Petroleum coke electrical behavior

María Specht ¹ 

¹ Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ), Caracas, Venezuela.

Abstract

Petroleum coke is a by-product derived from the processes of improvement and refining of crude oil. Its use in Venezuela is limited, while in other countries it is used as a generator of electricity and steam. A potential industrial application in Venezuela could be as a backfill in cathodic protection systems by printed current, replacing imported material. The objective of this article is to show the electrical properties of Venezuelan petroleum coke, comparing: i) green Venezuelan petroleum coke, before calcining (PAV); (ii) calcined petroleum coke (PAC) processed in static cooking furnaces; (iii) imported petroleum coke (L); (iv) domestic commercial coke (D) used in cathodic protection systems. These materials were undergone: a) morphological characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM); b) chemical analysis; c) determination of density, porosity, granulometry and d) electrical resistivity test. The results suggest that calcined Venezuelan coke (PAC) has a chemical composition similar to imported petroleum coke (L) and its electrical resistivity is less than 50 Ω .cm, making it suitable to be used as a filler material in anode beds and to replace imports of Backfill.

Keywords: Backfill; Calcined Petroleum Coke; Cathodic Protection Systems with impressed current; Delayed Coke; Filler Material for Anode Bed; Fluid Coke.



Received: December 15, 2024

Accepted: February 6, 2025

Published: March 6, 2025

Conflict of interest: the authors declare that there are no conflicts of interest.

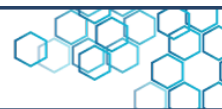
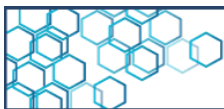
DOI: 10.5281/zenodo.14706817

***Corresponding author:**

María Isabel Specht

e-mail:

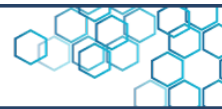
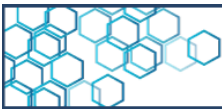
chabela.specht@gmail.com



1. Introducción

El coque de petróleo, es un subproducto de la industria petrolera, que ha ganado interés en diversas aplicaciones [1], incluyendo el sector asociado con los sistemas de protección catódica por corriente impresa. Este artículo se refiere en una primera instancia, a las propiedades eléctricas del coque de petróleo, explorando su resistividad eléctrica para ser usado en camas anódicas como material de relleno, llamado también *Backfill* [2]. Estos componentes son utilizados en sistemas de protección catódica por corriente impresa, tecnologías diseñadas para prevenir la corrosión de estructuras metálicas, que se encuentran enterradas en suelos corrosivos, cuyas condiciones físico-químicas promueven el deterioro de la superficie de los materiales con quienes hay contacto electroquímico [2].

Los sistemas de protección catódica por corriente impresa se basan en el principio de proveer corriente a través de un ánodo hacia una estructura metálica, comportándose esta como un cátodo para así disminuir la velocidad de corrosión en la estructura metálica, fortaleciendo así su integridad mecánica. La eficiencia y el desempeño de este sistema lo determina principalmente el material de relleno (*Backfill*), el cual es de alto contenido de carbono cuyo objetivo es reducir la resistencia eléctrica del suelo y permitir una salida homogénea de la corriente, disminuyendo de este modo el desgaste del ánodo, prolongando así la vida del sistema de protección catódica [3]. El coque metalúrgico y el coque de petróleo pueden usarse como *Backfill* en estos sistemas y deben poseer una resistividad eléctrica



menor a 50 ohm.cm [3]. En Venezuela, el material de relleno anódico que se usa es coque metalúrgico importado.

Se ha planteado estudiar el uso del coque de petróleo venezolano, calcinado y sin calcinar, como *Backfill* para ver si pueden ser sustitutos de los coques actualmente importados, atendiendo la necesidad de fortalecer y estabilizar la cadena de suministro de materiales carbonosos para este tipo de sistemas en Venezuela.

Como marco teórico, la protección catódica es una tecnología utilizada para el control de la corrosión y fortalecimiento de la confiabilidad de integridad física de las estructuras metálicas enterradas en los suelos o sumergidas en ambientes acuosos que se comportan como electrolitos. Se fundamenta en aplicar una corriente eléctrica externa que reduce significativamente la corrosión del metal, haciendo que la superficie de éste funcione como cátodo [2, 3]. Esto se logra haciendo que el potencial eléctrico del metal a proteger se haga más electronegativo, mediante la aplicación de una corriente eléctrica directa proveniente de un rectificador para la protección catódica por corriente impresa o por medio de ánodos de sacrificio. Habitualmente se aplica a estructuras de acero, pero también, se usa en grado limitado en plomo, aluminio y otros metales. [3]

La estructura sujeta a corrosión siempre presentará en la superficie, áreas anódicas (donde se produce la oxidación) y áreas catódicas (donde se produce la reducción). En las áreas anódicas, la corriente fluye desde el metal hacia el electrolito (que puede ser suelo o agua) y el metal se corroe. En las áreas catódicas, la corriente fluye del electrolito hacia la superficie del metal, reduciéndose así la velocidad

de corrosión. Lo que se busca es que la estructura que se quiere proteger se convierta en un cátodo para evitar que se corroa rápidamente [4].

La protección catódica se alcanza cuando el potencial eléctrico del material se desplaza hacia la zona de inmunidad (desde la zona A hacia la B en la Figura 1), aquí el metal es termodinámicamente estable y no se corroe. Para lograr este desplazamiento al objeto que se corroe, se le aplica corriente directa o se une eléctricamente a un metal que sea más electronegativo según la serie electroquímica de los metales [5]. Para que el metal esté protegido catódicamente, el valor del potencial del electrodo tiene que quedar por debajo del potencial de corrosión del metal en la solución utilizada, de esta manera se evita la corrosión [4, 6, 7].

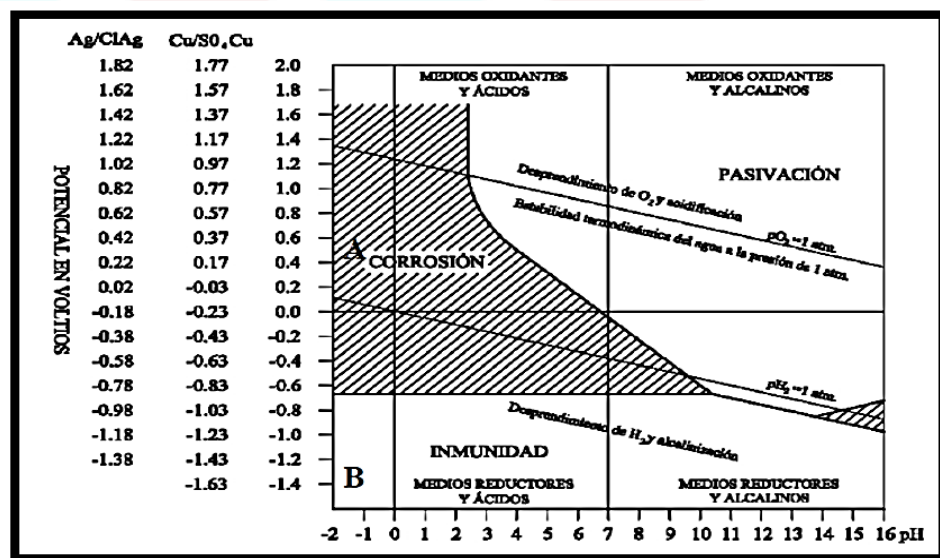


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el hierro [4, 6]

La protección catódica por corriente impresa necesita un equipo generador de electricidad que aporte la corriente necesaria para proteger la estructura metálica. Esta corriente eléctrica fluye a través de un electrodo, al ánodo y de éste al electrolito (suelo o agua) el cual hace que la corriente llegue a toda la estructura metálica (cátodo) que se va a proteger [3]. En la Figura 2, se muestra un montaje típico de un sistema de protección catódica por corriente impresa. En este caso, una tubería enterrada que se quiere proteger se conecta mediante un cable al polo o borne negativo de una fuente de alimentación de corriente continuo llamado rectificador. El polo o borne positivo se conecta con un cable a la cama de ánodos, estos pueden ser chatarra de acero, aleación de ferro silicio, grafito, titanio platinado, Óxidos de Metal Mezclados “(OMM)” que se encuentran rodeados del material de relleno o *Backfill*. De aquí fluye la corriente protectora hacia la tubería de la estructura que se intenta proteger a través del electrolito que es el medio agresivo (suelo o agua) y se completa el conjunto [4]. La eficiencia de la protección es mayor cuanto menor sea la resistencia eléctrica del suelo o agua existente en el lugar de la instalación y cuanto mayor sea la conductividad de los ánodos utilizados [7, 8]. Estos son materiales resistentes al desgaste, relativamente inertes y poseen una velocidad de corrosión muy baja [3].

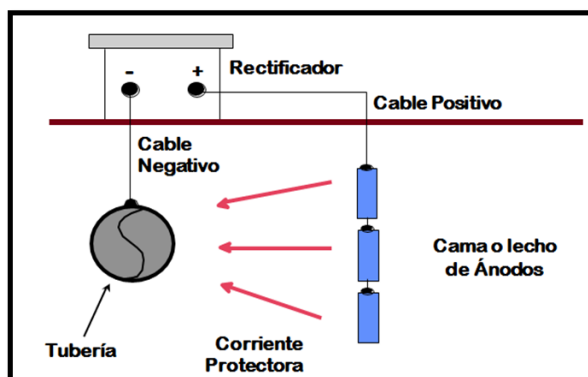


Figura. 2. Esquema del montaje de un sistema de Protección Catódica por Corriente Impresa [8].

La Tabla 1, muestra los materiales típicamente utilizados en sistemas de protección catódica por corriente impresa.

Tabla 1. Característica de los ánodos utilizados en protección catódica por corriente impresa [4, 8, 9]

Propiedades de los Ánodos	Chatarra de acero	Grafito	Ferrosilicio alto Si	Ferrosilicio aleado con Cr	MMO	Titanio platinado
Tasa de consumo Kg/A.Año	5 a 10	0,1 a 1	0,25 a 1	0,25 a 1	0,00001	0,00001
Densidad de corriente A/m ²	1 en relleno carbonoso	10 a 40	de 10 a 100	de 10 a 100	50 en relleno carbonoso y 600 en agua de mar	700 a 1100
Densidad del ánodo g/cm ³	7	1,6	7	7	4,5	4,5
Ambiente de uso	Agua de mar, suelo y agua dulce	Suelo y agua de mar	Agua dulce y suelo	Agua de mar y suelo	Suelo y agua de mar	Agua de mar y dulce y suelo
Relleno carbonoso	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Generalidades	Son los más económicos, el ánodo es consumible, se utilizan en suelos de alta resistividad.	Son frágiles y difíciles de transportar, al entrar en contacto con el relleno carbonoso quien se consumen en el relleno y ni el ánodo, se utiliza en terrenos de resistividad media	Pueden tener hasta 1,5 metros de longitud, son frágiles, trabajan en cualquier ambiente con bajo contenido de cloruros	Son utilizados en medios con alto contenido de Cl, debido a su resistencia a la corrosión, son frágiles.	Fabricados con cuerpos de Niobio o Titanio a los que se les agregan capas de óxidos de In, Ir, Ta. Tienen alta conductividad y muy buena conductividad térmica.	Indicado especialmente para agua de mar, su desgaste es apenas perceptible, la tensión utilizada no puede pasar los 12 V, debido a que puede desprender la capa de óxidos de Titanio

Los ánodos se encuentran instalados en camas anódicas, horizontales o verticales, según las necesidades del diseño del sistema, ver Figuras 3 y 4.

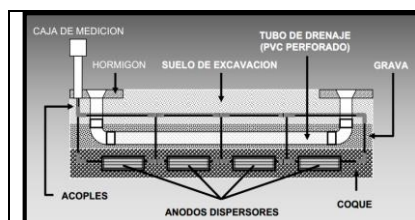


Figura 3. Esquema de una típica cama de ánodos horizontal [10]

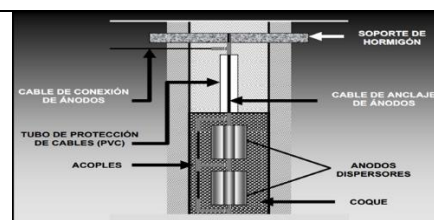


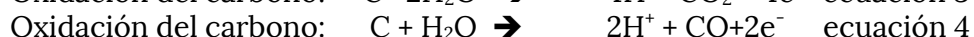
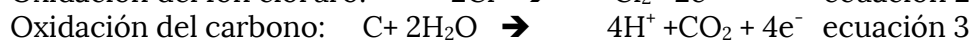
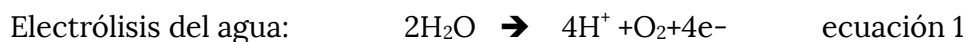
Figura 4. Cama o lecho de ánodo vertical profunda [2, 3, 8]

Las camas anódicas horizontales son utilizadas cuando la resistividad eléctrica del suelo en sus capas superiores es baja, se construye en una zanja de 0,3 a 0,5 m de ancho por 1,5 a 1,8 m de profundidad. En el fondo de la cama se deposita el material *Backfill* cuya granulometría varía entre 5 y 15 mm y el resto se rellena con material del suelo previamente extraído durante la excavación, aquí los ánodos se conectan en paralelo (ver Figura 3) [3, 8, 10]. Las camas anódicas verticales de pozo profundo son utilizadas cuando la resistividad eléctrica en las capas superiores, cercanas a la superficie del suelo, es elevada y disminuye gradualmente con la profundidad del mismo. Esta configuración se recomienda en áreas pobladas o donde hay otras estructuras metálicas adyacentes que pueden ocasionar interferencias eléctricas. El pozo que se hace es de 0,3 a 0,4 m de diámetro por 50 a 100 m de profundidad. Los ánodos se conectan en serie, como una sarta conectada por cables de soporte anclados en el tope del pozo [1, 2, 11] tal como se aprecia en la Figura 4. El espacio libre entre los ánodos y el pozo se rellena con *Backfill*, el tope se cubre con material del suelo. En la Tabla 2, se muestran los materiales de relleno (*Backfill*) usados típicamente.

Tipo de cama anódica	Material de Relleno	Características del material carbonoso	Ventajas
Horizontal	Coque metalúrgico o coque de petróleo retardado calcinado	Partículas no esféricas. Mayor contenido de finos.	El grado de compactación entre las partículas del material es mayor debido a que la morfología de las partículas favorece el atrape de los gases producidos. Por dicha característica no se recomiendan este tipo de materiales para camas anódicas profundas.
Vertical de pozo profundo	Coque de petróleo fluido calcinado.	Morfología esférica de las partículas. Tamaño promedio de partícula de 1mm de diámetro.	Estas características permiten formar una suspensión que es bombeada por un tubo de abajo hacia arriba para formar la columna de material carbonoso, al sedimentar, las partículas quedan compactadas fuertemente alrededor del ánodo formando la columna de material de relleno. Las partículas esféricas aumentan la cantidad de espacios vacíos entre las partículas permitiendo la salida de los gases producidos durante la reacción de oxidación del coque.

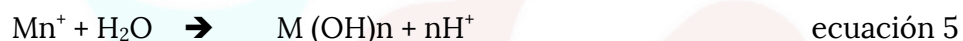
Tabla 2. Tipo de material carbonoso de relleno recomendado según el tipo de cama anódica en el sistema de protección catódica por corriente impresa [3, 12, 13]

El *Backfill*, tiene como función servir como superficie primaria en donde se producirán las reacciones electroquímicas que se muestran en las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 [3]:



Estas reacciones ocurren en la superficie externa del *Backfill*, siendo el ánodo el contacto eléctrico del *Backfill* [3, 14]. Los gases e iones de hidrógeno generados ocasionan una disminución en el pH del medio [14].

En el caso de la disolución del metal anódico, el ion metálico reacciona con el agua del electrolito para producir un hidróxido del metal más iones de hidrógeno, ecuación 5.



Por otra parte, el cloro que se produce en la reacción de oxidación del ion cloruro reacciona con el agua para formar ácido clorhídrico e hipocloroso, ecuación 6.



Por lo tanto, los materiales con los que se hacen los ánodos y el cableado del sistema de protección catódica deben ser resistentes al ataque químico tanto de los gases como de los ácidos que se generan de estas reacciones.

Los gases producidos influyen en el desempeño del sistema de protección catódica, por lo que debe considerarse un sistema de ventilación en el diseño de la protección catódica. La acumulación de gases en la superficie del ánodo en contacto con el *Backfill* se llama gas de bloqueo, provoca el incremento de la resistencia eléctrica en contacto y la descarga de la densidad de corriente del ánodo.

Los problemas con el gas de bloqueo pueden reducirse limitando la descarga de la densidad de corriente del ánodo, para esto es necesario seleccionar un *Backfill* de alta conductividad eléctrica. Debido a la presencia de agua, la corriente anódica fluye a través de las partículas del *Backfill* (camino electrónico) y a través del agua contenida en los intersticios del relleno (camino iónico) [11], como se muestra en la Figura 5.

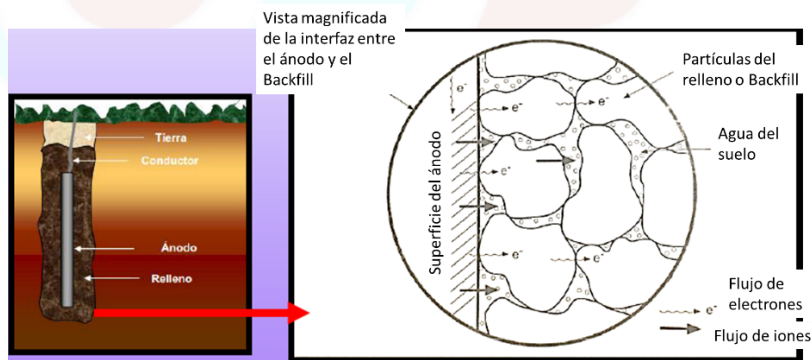
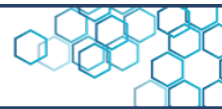
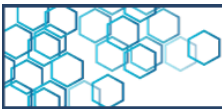


Figura 5. Esquema del flujo de electrones e iones entre la interfaz del ánodo y del *Backfill* [8].

El *Backfill* se coloca alrededor de los ánodos con los siguientes propósitos: a) para que este material se consuma en vez de los ánodos, ya que la corriente es transmitida del ánodo hacia el *Backfill* por contacto directo; b) teniendo el *Backfill* una baja resistividad eléctrica,



se puede incrementar el tamaño del ánodo, resultando la reducción de la resistencia eléctrica con el suelo; c) mantener la estabilidad mecánica del pozo en el caso de camas anódicas verticales; d) si el *Backfill* es de alta conductividad eléctrica, el ánodo funciona principalmente como fuente conductora de electricidad; e) promover el desgaste homogéneo del ánodo; f) permitir una salida uniforme de la corriente eléctrica desde el ánodo hacia la estructura que se va a proteger y g) a través del *Backfill*, la corriente eléctrica se transmite desde la superficie anódica hacia el electrolito (suelo o agua) donde la reacción electroquímica puede ocurrir con el menor impacto en el rendimiento anódico.

Es importante destacar que la resistividad eléctrica del *Backfill* o material de relleno, dependerá de la morfología y tamaño de las partículas, su resistividad intrínseca y el contacto que exista entre dichas partículas [8]. A continuación, se presentan como antecedentes algunos trabajos realizados en esta línea de investigación.

En el pasado, Bianchi [15], ha planteado el uso de un material de relleno compuesto de grafito, coque metalúrgico y coque de petróleo con tamaño de partícula menor o igual a 10 mm, mezclado con un material aglutinante en una proporción inferior al 10 %, dentro de una carcasa flexible que actúa como soporte anódico en una estructura para protección catódica por corriente impresa.

Specht [16], midió la resistividad eléctrica del Flexicoque que es un coque de petróleo fluido proveniente de las unidades de flexicoquización de la refinería de Amuay de Petróleos de Venezuela (PDVSA), usando la técnica para medir resistividad eléctrica en suelos, con miras a usarlo como material de relleno en camas anódicas, pero los estudios indicaron que este material presentaba muy alta resistividad eléctrica, por lo que era muy poco conductor, descartándose su aplicación como material *Backfill*.

Tatum [11], evaluó la conductividad eléctrica de mezclas de cemento portland en proporción 30 a 50 %, coque de petróleo (diámetro de partícula $<1,18$ mm) en proporción 50 a 70 % y grafito de alta pureza de 0,05 % a 5,0 % para emplearlo como relleno en camas anódicas. El tamaño de partícula de este compuesto era $< 0,03$ mm en el 99,8 % de la muestra y el tamaño de partícula del grafito era en su mayoría 0,06 a 0,14 mm. Esta mezcla estaba combinada con agua para obtener un fluido a ser bombeado en el lecho vertical de la cama anódica.

Hernández y colaboradores [14], desarrollaron el estudio titulado “Comportamiento electroquímico de coques metalúrgicos para la protección catódica”, en donde evaluaron el desempeño del coque metalúrgico como *Backfill* en los sistemas de protección catódica por corriente impresa, concluyendo que los coques empleados deben tener una resistividad eléctrica < 50 ohm.cm.

2. Metodología

Para evaluar las características físico-químicas de los materiales carbonosos, se determinó la composición química, densidad, porosidad, granulometría, análisis químico y el morfológico de las muestras cuya identificación se presenta en la Tabla 3. En la Figura 6, se aprecia la apariencia de estos materiales tal como fueron recibidos.

Tabla 3. Identificación de las muestras evaluadas.

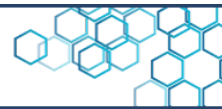
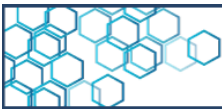
Descripción	Procedencia	Condición	Código
Coque de petróleo retardado venezolano	Mejorador de crudo extra-pesado	Sin calcinar	PAV

	Petro San Félix	Calcinado	PAC
Descripción	Procedencia	Condición	Código
Producto comercial para relleno anódico importado	Proviene de Estados Unidos (Marca LORESCO)	Sin modificación	L
Producto comercial nacional. Relleno anódico de baja resistividad	Industria Nacional (DIPROCAVE)	Sin modificación	D



Figura 6. (a) Coque de petróleo importado Loresco (L); (b) Coque de petróleo venezolano calcinado en las instalaciones de CVG Carbonorca (PAC) y (c) Coque comercializado en Venezuela como material de relleno o *Backfill* suministrado por la empresa DIPROCAVE.

El porcentaje de carbono fijo se obtuvo considerando la cantidad de carbono presente luego de extraer la humedad, materia volátil y cenizas, sin tener en cuenta los valores de impurezas como el Azufre o Vanadio. El contenido de Vanadio, Níquel, Hierro, Calcio, Sodio y Azufre, se obtuvo usando la técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un equipo marca Philips modelo PW1400. Para determinar el porcentaje de porosidad, la densidad de bulto o a granel (bulk density) y la densidad esquelética del coque, se utilizó la técnica de intrusión de mercurio, considerando las muestras molidas colocadas en un penetrómetro donde se inició un barrido de presión desde 8,70 a 60.000 psig para provocar la



penetración del mercurio en los poros del coque. El ensayo se hizo en un equipo modelo Micromeritics Autopore 4.

La densidad real de las muestras de materiales carbonosos se hizo considerando la norma ASTM D2638-10 “densidad real del coque de petróleo calcinado mediante el picnómetro de helio”. Este ensayo se hizo para identificar la variación de la densidad y su influencia sobre la resistividad eléctrica de los coques, dado que una partícula densa facilita el flujo de electricidad. La evaluación morfológica de las partículas se hizo mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se usó un equipo marca FEI, modelo Quanta FEG 250, equipado con un filamento de Hexaboruro de Lantano (LaB6). Las muestras se molieron para lograr un tamaño de partícula similar al del coque importado Loresco (L). Se utilizó un molino de bolas de alúmina con una capacidad de 5 litros y se utilizó una velocidad de molienda (V_c) de 50 rpm, la molienda duró alrededor de 3 horas. El material fue tamizado con una malla #4 (4,75 mm).

Para determinar la resistividad eléctrica de las muestras carbonosas, se utilizó el método de 4 pines de Wenner, según la norma ASTM G57, empleando una Caja de Suelos (Soil Box) [16] adaptada a las condiciones de espacio y materiales disponibles, tomando en consideración la norma ASTM G18, ver Figura 7. La resistividad eléctrica se hizo usando un equipo marca ABB, modelo M5031. El montaje utilizado y el esquema del montaje típico se observa en la Figura 8.

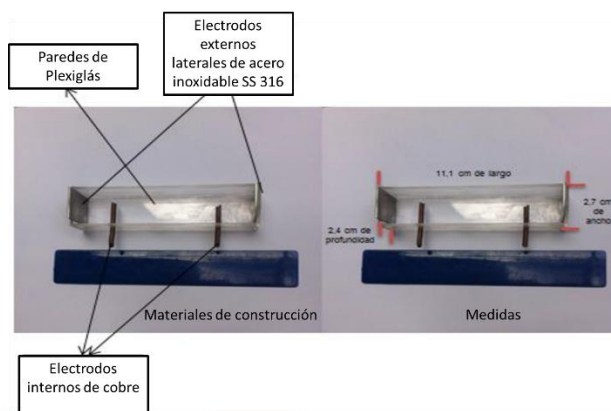


Figura 7. Esquema de la caja de suelo (Soil Box) diseñada tomando en consideración la norma ASTM G18.

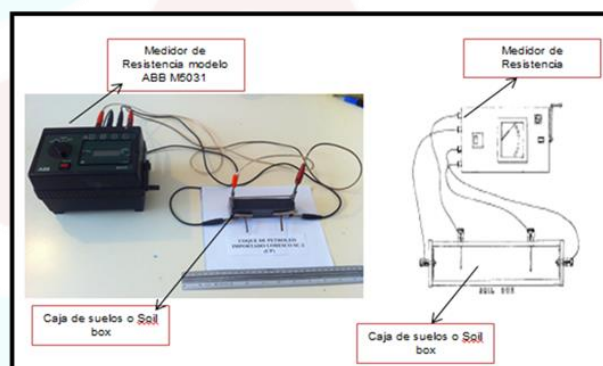


Figura 8. Esquema del montaje del equipo para la medición de la resistividad, esquema según norma ASTM G-57 (lado derecho) y montaje que se realizó para los ensayos (lado izquierdo).

Se asumió que ocurre un cambio de corriente (ΔI) cuando esta fluye a través de los electrodos internos de la caja y pasa a través de la muestra, causando una caída de voltaje ΔV que se mide mediante los electrodos de cobre. La Ley de Ohm, establece que la resistencia de la muestra será $\Delta V / \Delta I$. Considerando que la unidad de la corriente es Amper (A) y la del voltaje (V) es Voltios, la unidad de la Resistencia será ohmios (Ω). La resistividad eléctrica de la muestra se calculó considerando la ecuación 7:

$$\text{Resistividad eléctrica} = [At/P \text{ (cm)}] * \text{Resistencia } (\Omega)$$

ecuación 7

El factor $(At)/P$, se obtuvo de las dimensiones de la caja de suelos construida y representa el área de la sección transversal de la caja (At) y el valor de la separación de los pines (P) todo medido en cm [17]. La medición de la resistividad eléctrica del *Backfill* se hizo en dos condiciones: a) sin compactación y b) compactando el material aplicando la fuerza constante de compresión a través de un bloque de cemento.

3. Análisis y Discusión de Resultados

La caracterización morfológica por MEB se hizo a través de imágenes de electrones secundarios obtenidas a diferentes magnificaciones (100X hasta 6000X). En las Figuras 9 y 10, se aprecia la morfología de las partículas del coque de petróleo retardado venezolano antes de calcinar (muestra PAV) y las del coque comercializado en el país por la empresa DIPROCAVE (muestra D). La configuración de las partículas de las muestras PAV y D, sugieren que estos materiales no provienen de procesos de craqueo térmico en lechos fluidizados.

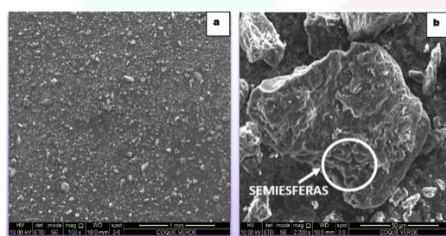


Figura 9 a y b. Imágenes de electrones secundarios obtenidas por MEB, destacando la morfología de la muestra PAV a) vista general y b) el detalle de las partículas de forma irregular, con semiesferas en la superficie, típica de un coque de petróleo derivado de la coquificación retardada antes de ser calcinado.

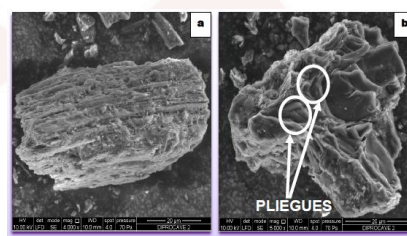


Figura 10 a y b. Imágenes de electrones secundarios obtenidas por MEB, destacando la morfología en vista general (a) de la muestra D, y el detalle de las partículas de forma irregular, con pliegues en forma de hojaldre (b).

Por otro lado, las partículas de la muestra L son esferas de estructura tipo cebolla que cubren un núcleo o semilla tal como se destaca en la Figura 12 a y b. Esta configuración es característica de coques de petróleo que se derivan del craqueo térmico de hidrocarburos pesados en lecho fluidizado [1]. También se aprecia esferas fracturadas, con grietas y alta porosidad (ver Figura 11 a, b, c y d), posiblemente por el proceso de calcinación que implica salida de materia volátil, deshidrogenación y desulfuración, aunque se detecta aún un alto contenido de azufre en la muestra.

En la Figura 12, se presentan las imágenes de electrones secundarios del coque de petróleo retardado venezolano que se deriva de procesos de conversión térmica de hidrocarburos pesados y extra-pesados en lechos estáticos. El material PAC fue calcinado en los hornos estáticos de cocción de la empresa CVG CARBONORCA [1]. Aquí se aprecia que la morfología de las partículas es angular e irregular, la superficie de las mismas presenta conglomerados de esferas con grietas, producto también de la salida de materia volátil, deshidrogenación y desulfuración durante la calcinación.

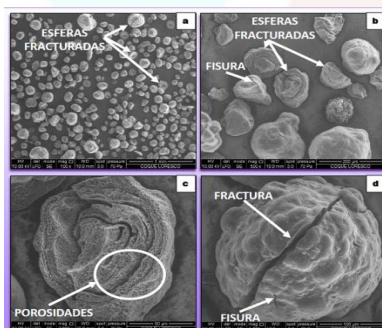


Figura 11 a, b, c y d. Imágenes de electrones secundarios obtenidas por MEB, destacando la morfología de la muestra L importada, redondeada en forma de cebolla típica de un coque de petróleo derivado de la coquificación fluida, después de ser calcinada.

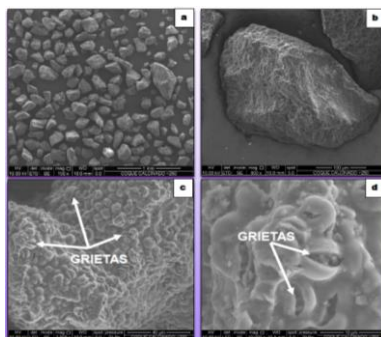


Figura 12 a, b, c y d Imágenes de electrones secundarios obtenidas por MEB, destacando la morfología de la muestra PAC, típica de un coque de petróleo derivado de la coquificación retardada (lecho estático), después de ser calcinada.

En la Tabla 4 se presentan los resultados del análisis químico de las muestras evaluadas L, D, PAV y PAC. También se presentan los valores indicados en los certificados de calidad de las muestras L y D, así como, los valores de referencia para material de relleno (*Backfill*) usado en las camas anódicas. En la columna Coque para *Backfill* de la referida tabla, se indican los valores criterio establecidos para el coque a ser empleado como rellenos anódicos o *Backfill* en sistemas de Protección Catódica (PC) [3]. En la columna Coque L certificado, se indican los valores del certificado de calidad que vino con el material importado

En la columna Coque D certificado, se indican los valores del certificado de calidad emitido por la empresa DIPROCAVE al momento de comprar el material en el país. En la referida Tabla, se puede apreciar que el análisis químico de los materiales (PAC) y (L) es similar. El contenido de carbono es 98,71 % y 98,65 % respectivamente. El contenido de materia volátil de PAC y L están por debajo de 1,5 % y el contenido de cenizas está por debajo de 0,64 %. Estos valores cumplen con el requerimiento mínimo estipulado para el *Backfill*. El contenido de cenizas y materia volátil sugiere que los materiales L y PAC han sido calcinados. Por otro lado, el análisis químico para la muestra D (material suministrado por DIPROCAVE) no cumple con los valores de referencia para materiales *Backfill*. Igualmente se observa que el contenido de carbono fijo y el de azufre no son similares a los expresados en el certificado de calidad de la referida muestra. La concentración de otros elementos tales como

Vanadio (V), Níquel (Ni), Silicio (Si), Calcio (Ca) y Hierro (Fe) no están establecidos en los criterios para materiales usados como *Backfill*, ni tampoco se refleja en los certificados.

Tabla 4. Resultados de los análisis químicos

Ítems	Coque para Backfill	Coque L Certificado	Coque D Certificado	Coque L	Coque D	Coque PAV	Coque PAC
Carbono fijo (%)	90	99,35	95	98,65	81,77	83,78	98,71
Azufre (%)	3,5	-	0,3	4,16	1,69	4,65	3,12
Cenizas (%)	3	0,6	5	0,34	29	0,6	0,64
Materia Volátil (%)	1,5	0,0	5	0,77	3,81	15,5	0,51
Humedad (%)	10	0,05	-	0,24	0,25	10	0,13
Vanadio (%)	-	-	-	0,044	0,033	0,2	0,234
Níquel (%)	-	-	-	0,119	0,00	0,04	0,066
Sodio (%)	-	-	-	0,013	0,53	0,0084	0,013
Calcio (%)	-	-	-	0,010	0,16	0,006	0,026
Hierro (%)	-	-	-	0,051	3,32	0,0015	0,019

En cuanto a la densidad real, los valores obtenidos para las muestras L y PAC se aprecian en la Tabla 5, donde se observa que se encuentran en el intervalo recomendado [13]. Es importante destacar que la densidad real es determinante para medir el grado de calcinación del coque de petróleo y tiene influencia sobre su resistividad eléctrica.

Tabla 5. Resultados de la medición de densidad real

Densidad real de referencia (g/cm3)[13]	Densidad Real (g/cm3)	
	Muestra L	Muestra PAC
1,90-2,07	1,90 +/- 0,01	2,01 +/- 0,01

También se denota que el desempeño de la cama anódica depende de la densidad a granel o (bulk density) del *Backfill*. Los valores de densidad a granel (Bulk Density), densidad esquelética o aparente y de porosidad obtenidos mediante la técnica de intrusión de mercurio, se presentan en la Tabla 6 para las muestras L y PAC. Esta variable debe estar en el intervalo 1,06 a 1,18 g/cm³ para asegurar un buen contacto entre las partículas, ya que mientras menos espacios vacíos haya entre las partículas, habrá menor resistencia eléctrica en el lecho y por ende una baja resistividad eléctrica y un bajo consumo homogéneo del ánodo, esto también depende de la distribución granulométrica y la densidad a granel [17]. En esta tabla se aprecia que la densidad a granel del PAC está justo en el límite superior del intervalo establecido (1,18 g/cm³), mientras que el material L está fuera del intervalo (0,732 g/cm³), aunque su certificado de calidad especifica 1,18 g/cm³.

Tabla 6. Resultados de la densidad a granel, densidad aparente y porosidad para las muestras L y PAC

Referencias /Muestras	Densidad de Bulto (g/cm3)	Densidad Aparente o esquelética (g/cm2)	Porosidad (%)
Criterios [13]	1,06 a 1,18	No definida	No definida
Certificado de Muestra L	1,18	-	-
Muestra L	0,732	2,2861	67,96
Muestra PAC	1,180	1,4516	18,65

Las propiedades de densidad aparente y porosidad no están definidas en los criterios de selección de materiales *Backfill*, pero estos parámetros tienen influencia en la resistividad eléctrica [14]. La densidad aparente en el material L es 1,57 veces mayor que PAC y la

porosidad del material L es 3,64 veces mayor que PAC (ver Tabla 6). Una alta porosidad implica una baja superficie de contacto entre partículas por la presencia de muchos espacios vacíos, lo que dificulta el paso de corriente entre ellas. Esto sugiere que el PAC podría tener menor resistividad eléctrica que L y, por ende, ser un material más adecuado como relleno en camas anódicas. Es importante destacar que el requerimiento mínimo para que el coque de petróleo sea usado como relleno en camas anódicas, es que su resistividad eléctrica sea menor o igual a $50 \Omega \cdot \text{cm}$ [14]. Los resultados de la medición de la resistividad eléctrica de los coques se presentan en la Figura 13, para los materiales L y PAC en su granulometría original antes y después de ser compactados con un peso de 3Kg. Aquí se aprecia que la compactación disminuye la resistividad eléctrica en un factor de 2,4 para el material L y 1,7 para el material PAC.

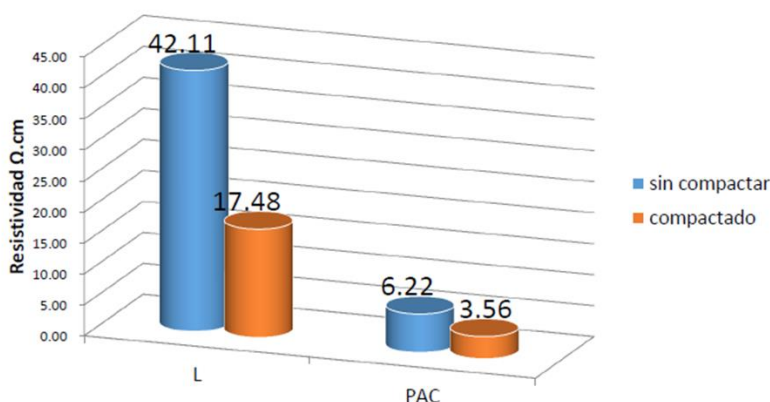


Figura 13. Efecto de la compactación en la resistividad eléctrica de los materiales L y PAC.

El material PAC se molió y los resultados de su distribución granulométrica después de la molienda se muestran en la Figura 14, la

cual sugiere que el tamaño de las partículas estaba en un intervalo entre 0,22 a 3,37 mm.

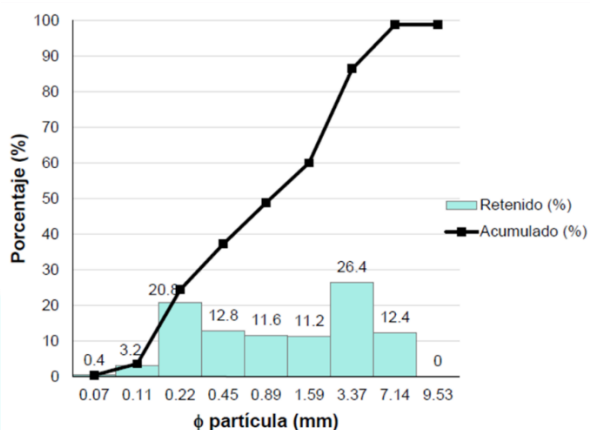


Figura 14. Distribución granulométrica después de la molienda del material PAC.

En la Figura 15, se observa el efecto que tiene la molienda y la compactación sobre la resistividad eléctrica en un mismo material PAC. Aquí se aprecia que la resistividad eléctrica en el material PAC molido al ser compactado por un peso de 3Kg, disminuyó 1,88 veces.

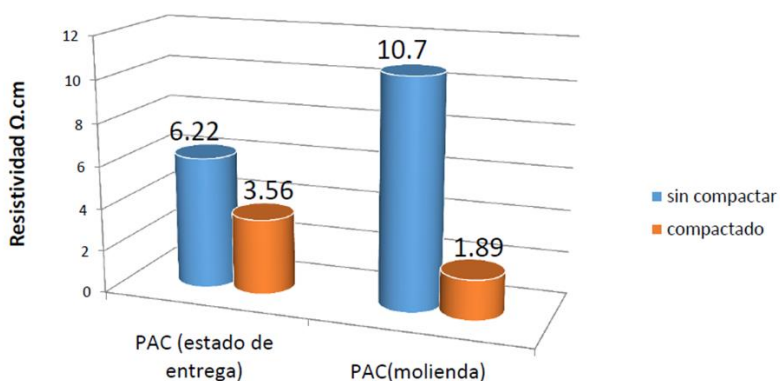


Figura 15. Efecto de la molienda y la compactación sobre la resistividad eléctrica en un mismo material PAC.

4. Conclusiones

La caracterización morfológica por MEB de las partículas de las muestras ensayadas, permitió distinguir aquellas que se derivan de procesos de craqueo térmico de hidrocarburos pesados y extra pesado en lechos estáticos y fluidizados, apreciándose además la generación de grietas producto de la calcinación.

La caracterización química de los coques permitió determinar que el coque de petróleo calcinado (PAC) tiene una composición química similar al coque de petróleo calcinado importado Loresco (L).

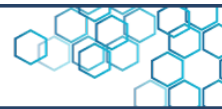
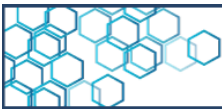
La densidad del coque de petróleo calcinado (PAC) es mayor que la densidad del coque importado (L), lo que hace que la resistividad del PAC sea menor que la resistividad eléctrica del L.

El material PAC presenta menor porosidad que el L, el cual puede ser un factor de influencia en la resistividad eléctrica.

El coque (PAC) exhibe menor resistividad eléctrica que el coque (L), indicando que el primero se encuentra dentro de los valores establecidos como criterio de selección para materiales carbonosos de relleno, es decir, menor a 50 $\Omega \cdot \text{cm}$

Se observó que al disminuir el tamaño de partícula y compactar la muestra (PAC), la resistividad eléctrica disminuye posiblemente debido al aumento de la interacción partícula-partícula.

La resistividad eléctrica del coque depende directamente de la composición química, la granulometría, la densidad, porosidad y los parámetros



El PAC es un material que puede ser considerado como relleno en camas anódica en sistemas de protección catódica por corriente impresa, como sustituto del material tradicionalmente importado (L).

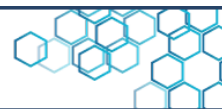
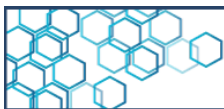
Este estudio contribuye a desarrollar una metodología de evaluación sistemática del coque de petróleo para su utilización como rellenos en camas de ánodos para su aplicación en la protección catódica por corriente impresa.

5. Recomendaciones

Se recomienda realizar un montaje en campo para validar el desempeño de la cama anódica utilizando como material de relleno el coque de petróleo venezolano calcinado (PAC), por un periodo de tiempo prolongado.

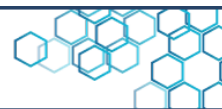
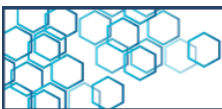
Dado que se plantea la calcinación del coque de petróleo para su uso como relleno anódico y otras aplicaciones tecnológicas se recomienda desarrollar estándares para el proceso de calcinación y procedimientos de certificación de calidad de la materia prima, tomando en cuenta el coque que se está calcinando en las instalaciones de CVG CARBONORCA en Guayana.

Es necesario tener procedimientos y mejores prácticas para la evaluación del material que se usa como relleno anódico en sistemas de protección catódica de corriente impresa en el país.



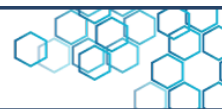
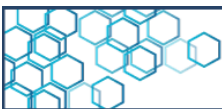
6. Referencias

- [1]. Specht MI. Panorama del Coque de Petróleo al 2023. Ciencia en Revolución. 2022; 8 (23): enero-abril. Disponible en: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7352686>
- [2]. Peabody AW. Control of Pipeline Corrosion. 2ª ed. Texas, USA: NACE International; 2001.
- [3]. Ávila J, Genésca J. Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión. 2ª ed. México: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología; 1996. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/masallla.htm>
- [4]. Uhlig HH. Corrosión y Control de Corrosión. España: Ediciones Urmo, S.A.; 1979. ISBN-10: 8431401494; ISBN-13: 978-8431401498.
- [5]. ECURED. Serie Electroquímica [Internet]. Disponible en: https://www.ecured.cu/Serie_electroqu%C3%ADmica
- [6]. Rosas M. Selección y diseño de un sistema de protección catódica para tuberías enterradas en el centro operacional BARE, el Tigre, Edo. Anzoátegui. Informe de pasantías. Universidad Simón Bolívar, núcleo Sartenejas. Miranda, Venezuela; 2012. Disponible en: <http://159.90.80.55/tesis/000153839.pdf>
- [7]. Marín M. Fundamentos básicos de la protección catódica, curso de protección catódica. Instituto Universitario de Tecnología Doctor Federico Rivero Palacio, Miranda; 2013.
- [8]. Cetrex PDVSA Gas. Protección catódica por corriente impresa. Capítulo 3 [Internet]. Disponible en:



<http://slideplayer.es/slide/5653083/>

- [9]. ©NACE International 2006. CP2-Cathodic Protection Technician. Manual del Curso. Julio 2009 [Internet]. Disponible en: https://www.academia.edu/38820821/CP_2_Cathodic_Protection_Technician_Manual_del_Curso.
- [10]. Lewis TH Jr. Deep Anode Systems: Design, Installation, and Operation. ©NACE International; 2008. Páginas 29-37, 48.
- [11]. Tatum J Jr. Composición de backfill de electrodos de suelos para camas anódicas. Patente de Estados Unidos. Nro. 5,026,508. 1991 [Internet]. Disponible en: <http://www.google.com/patents/US5026508>
- [12]. Torres E. Camas Anódicas Profundas 83. Mayo 12, 2021 [Internet]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/507702867/Camas-anodicas-profundas-83>.
- [13]. PML Cathodic Protection. Carbonaceous Backfill Datasheet. 2015 [Internet]. Disponible en: <http://pipelinemaintenance.co.uk/data/Carbonaceous%20Backfill.pdf>
- [14]. Hernández Puerto YR, Triviño Restrepo MP. El coque metalúrgico aplicado a la protección catódica. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. 2007; 10 (20):60-67. Colombia.
- [15]. Bianchi G. Ánodo de suelo empaquetado con backfill en una estructura flexible para protección catódica por corriente impresa. Patente de Estados Unidos. 4, 544, 464. 1985 [Internet]. Disponible en: <http://www.google.com/patents/US4544464>



- [16]. Specht MI. Flexicoque de lecho (de bajo contenido de Vanadio y Níquel) como relleno para lecho de ánodos de corriente impresa. Informe de PDVSA-INTEVEP. 1990. Los Teques, Miranda, Venezuela.
- [17]. M.C. Miller Co., Inc. Suggested procedure for using M.C. Miller Co., Inc. Soil Box. Instrument and equipment for corrosion engineers. MCM MC Miller catalog [Internet]. Disponible en: <https://documents.mcmiller.com/documents/manuals/misc/Soilbox%20Procedures.pdf>

7. Agradecimientos

La autora agradece el apoyo y el valioso aporte en las discusiones de este trabajo a las ingenieras: Ana Rivas; Yosselyn Rodríguez y Grecia Sanabria de la Universidad Nacional Experimental del Transporte (UNETRANS).