

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE BUENOS AIRES – ITBA
ESCUELA DE POSTGRADO



EVALUACIÓN DE DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA RECORTES DE PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS CON LODO BASE HIDROCARBURO EN ARGENTINA

AUTOR: Ismirlian, Paula Lucía (Leg. N° 48.043)

DIRECTOR: Wagner Manslau, Alfredo

TESIS PRESENTADA PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGÍSTER EN GESTIÓN AMBIENTAL

BUENOS AIRES

PRIMER CUATRIMESTRE, 2018

A mis padres y a mi hermano, que me dieron tanto, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en mi educación, tanto académica, como de la vida y por su apoyo incondicional.

Al compañero de mi vida, quien me ha ayudado y me acompaña insosteniblemente.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	6
2. ABREVIATURAS	8
3. INTRODUCCIÓN	9
3.1. Objetivos e hipótesis.....	9
3.2. Marco	10
3.3. Alcance	13
4. ESTADO DE LA TECNOLOGÍA.....	15
4.1. Metodologías de pretratamiento, tratamiento y disposición final utilizadas en Argentina.....	16
4.2. Metodologías de pretratamiento, tratamiento y disposición final utilizadas en el resto del mundo	18
5. MÉTODOS Y MATERIALES	20
5.1. Información de partida.....	20
5.1.1. Marco legal	21
5.1.2. Factores relacionados con el residuo	24
5.1.2.1. Volumen generado.....	24
5.1.2.2. Caracterización química	24
5.1.2.3. Caracterización litológica	31
5.1.3. Factores relacionados con el sitio.....	33
5.2. Exposición de alternativas posibles de tratamiento	33
5.2.1. Pretratamiento.....	34
5.2.2. Tratamientos térmicos	35
5.2.2.1. Desorción	35
5.2.2.2. Incineración	41
5.2.3. Tratamientos biológicos	43
5.2.3.1. Biopilas	46
5.2.3.2. Landfarming.....	47
5.2.4. Atenuación natural monitoreada.....	48

5.2.5.	Fitoremediación	49
5.2.6.	Tratamientos físico-químicos	50
5.2.6.1.	Lavado	50
5.2.6.2.	Oxidación química	53
5.2.6.3.	Extracción	54
5.2.6.4.	Estabilización/solidificación	56
5.2.7.	Disposición final	58
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
7.	CONCLUSIONES	70
7.1.	Alternativas de tratamiento seleccionadas	72
7.1.1.	Desorción termo-mecánica	72
7.1.2.	Lavado de suelos	75
7.1.3.	Biopilas	77
7.2.	Disposición final	78
7.3.	Estudios complementarios	79
8.	REFERENCIAS	81
9.	ANEXO 1 – Figuras	84
10.	ANEXO 2 – Presentación de la tesis	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la cantidad de pozos perforados en Argentina entre 2015 y 2030 [4].	12
Figura 2. Esquema general de la corriente de residuo de entrada, el tratamiento y las corrientes de salida.	15
Figura 3. Gráfico de torta donde se visualizan los porcentajes de cada tipo de roca presentes en el cutting.....	32
Figura 4. Esquema de la desorción termomecánica (“hammermill”) [20].	36
Figura 5. Martillo para la desorción termo-mecánica [20].	37
Figura 6. Concentración de los metales en solución en función del pH. A altos pH se forman hidróxidos metálicos insolubles.	51
Figura 7. Equipo de lavado con trituración del sólido [27].	52
Figura 8. Esquema de la desorción termo-mecánica aplicada a la muestra de cutting [21][37].	73
Figura 9. Esquema del sistema de lavado aplicado a la muestra de cutting.	75
Figura 10. Esquema del sistema de biopilas aplicado a la muestra de cutting.	77
Figura 11. Niveles guía de calidad ambiental según el Anexo II de la Ley Nacional de contaminación atmosférica (20.284).	84
Figura 12. Niveles guía de calidad ambiental según el Anexo II del Decreto 831/93 de la Ley Nacional de Residuos Peligrosos (24.051).	86
Figura 13. Listado comparativo de diferentes tratamientos para sólidos o lodos [21]...	87
Figura 14. Efectividad de la desorción térmica en la remediación de diferentes grupos de compuestos [21].	88
Figura 15. Eficiencia de remoción de contaminantes mediante extracción con propano líquido en una prueba piloto [26].	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cantidad de pozos perforados en Argentina entre 2009 y 2013.....	12
Tabla 2. Caracterización química de la Muestra 1.	25
Tabla 3. Caracterización química de la Muestra 2.	26
Tabla 4. Caracterización química de la Muestra 3.	26
Tabla 5. Caracterización de cada muestra y de la muestra tipo. Comparativa con valores guía en suelo agrícola e industrial.	27
Tabla 6. Contaminantes que se podrían esperar en las emisiones gaseosas producto del tratamiento de los recortes de perforación. Comparación con los niveles guía de la legislación pertinente.	30
Tabla 7. Puntos de ebullición de los metales pesados presentes en la muestra.	31
Tabla 8. Porcentajes de cada tipo de roca en el cutting.	32
Tabla 9. Características principales de cada tratamiento para analizar la aplicabilidad de cada uno al residuo.	61
Tabla 10. Comparativa de factores a considerar en los costos operativos y de capital para los posibles tratamientos térmicos.	64
Tabla 11. Comparativa de costos operativos y de capital para los posibles tratamientos biológicos.	65
Tabla 12. Comparativa de factores a considerar en costos operativos y de capital para los posibles tratamientos físico-químicos.....	67
Tabla 13. Comparativa de diversas variables para todos los tratamientos a evaluar.....	69

1. RESUMEN

Según estadísticas del Instituto Argentino de Petróleo y Gas, para el año 2020 se esperan perforar unos 1.260 pozos de petróleo y gas por año y 2.200 pozos para el año 2030. El creciente desarrollo de la industria petrolera en los últimos tiempos y el hecho de que los recortes con lodos base hidrocarburo (los cuales contienen hasta un 65% de hidrocarburos) que se utilizan en la perforación de algunos pozos de exploración y explotación de gas y petróleo son catalogados por la legislación nacional o provincial como *residuos peligrosos*, implica que, de no ser tratados y dispuestos correctamente, simplemente se acumularían, con el potencial de causar daños ambientales y a la comunidad por posible formación de lixiviados hacia los acuíferos y escorrentía superficial hacia cuerpos de agua, así como la volatilización de los hidrocarburos al ambiente.

La presente tesis describe, compara y evalúa diferentes métodos de tratamiento y disposición de recortes de perforación con lodo base hidrocarburo o “cuttings base oil”. Se describen y analizan los métodos aplicables a nivel internacional al cutting base oil, y luego se evalúa la aplicabilidad en el ambiente local, en cuanto a la viabilidad de aplicar estas técnicas y/o disponibilidad en el mercado local.

Además de la recopilación bibliográfica y revisión de tecnologías aplicables desde el punto de vista conceptual para este trabajo, para considerar la aplicabilidad de las técnicas seleccionadas, se tomaron datos reales de muestras de un yacimiento en Argentina y se desarrolló una concentración promedio de compuestos presentes en el cutting que conforma una *muestra real*, representativa del cutting del repositorio del yacimiento. Se considera el volumen de residuo generado y

proyectado a futuro, la composición química y la caracterización litológica de dicha muestra.

A partir de la evaluación precedente, se seleccionan tres alternativas de tratamiento que se consideran más aptos para el tipo de residuo a tratar según criterios como la eficiencia de tratamiento, el costo de capital y de operación del tratamiento, el clima de la zona, las emisiones generadas, el mantenimiento necesario, la velocidad del tratamiento, el área requerida en planta y otros factores.

En el Anexo 2 se encuentra la presentación de la tesis.

2. ABREVIATURAS

ASTM: American Society of Testing Materials

BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos

COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles

DRO: Compuestos orgánicos del rango diesel

EPA: Environmental Protection Agency (de los EE. UU.)

GRO: Compuestos orgánicos del rango gasolina

HAP: Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares

HC: Hidrocarburo

HTP: Hidrocarburos Totales de Petróleo

N/A: No Aplica

NC: No Convencional

PCB: Bifenilos Policlorados

PLC: Controlador Lógico Programable

PTA: Planta de tratamiento de agua

ppm: Partes Por Millón (mg/l en líquidos; mg/kg en sólidos)

S/D: Sin Datos

UFC: Unidades Formadoras de Colonias

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Objetivos e hipótesis

El creciente desarrollo de la industria petrolera en los últimos tiempos y el hecho de que los recortes con *lodos base hidrocarburo* que resultan de la perforación de algunos tipos de pozos son catalogados por la legislación nacional o provincial como *residuos peligrosos*, implica que, de no ser tratados y dispuestos correctamente, simplemente se acumularían, con el potencial de causar daños ambientales y a la comunidad por posible formación de lixiviados hacia los acuíferos y escorrentía hacia aguas superficiales, así como la volatilización de los hidrocarburos al ambiente.

El objetivo principal del presente trabajo es exponer, comparar y evaluar diferentes métodos de tratamiento y disposición de recortes de perforación contaminados con lodo base hidrocarburo. Además, se evaluará el posible reuso de los “cuttings” una vez tratados. Además de la recopilación bibliográfica y revisión de tecnologías aplicables desde el punto de vista conceptual para este trabajo, para considerar la aplicabilidad de las técnicas seleccionadas, se tomaron datos reales de muestras de un yacimiento en Argentina y se desarrolló una *muestra real* que será representativa del cutting del repositorio.

A partir de la evaluación precedente, se seleccionarán tres métodos de tratamiento que se consideren más aptos para el tipo de residuo a tratar según criterios determinantes, tales como la eficiencia de tratamiento, el costo de capital y de operación del tratamiento o de la disposición, el clima de la zona, las emisiones, el mantenimiento, la velocidad del tratamiento, etc.

3.2. Marco

El presente trabajo propone recopilar y analizar los posibles tratamientos que se pueden aplicar a los recortes de perforación de pozos para extracción de petróleo o gas, contaminados durante la perforación con lodos de base hidrocarburo.

Durante la perforación de pozos de petróleo con método rotatorio, se emplea una sarta de cañerías huecas que en su extremo inferior lleva una herramienta llamada trépano, que gira y baja en el pozo por el peso aplicado a la sarta de perforación, triturando la formación. Para refrigerar y lubricar el trépano, estabilizar las paredes del pozo y transportar los recortes de roca triturados hasta la superficie, se inyectan fluidos o lodos por la sarta de perforación y a través del trépano.

Los fluidos de perforación están compuestos por una base, que puede ser agua, gasoil o aceite, acompañados por una serie de productos químicos que se agregan de acuerdo con los requerimientos de la perforación. En general, la base es agua y contiene aditivos como la bentonita, que impermeabiliza la pared del pozo y lubrica, y Baritina, que contribuye a incrementar la densidad del lodo.

Los lodos base agua se utilizan en todas las cuencas argentinas para perforar pozos verticales y atravesar los acuíferos ya que no presentan peligro de contaminación de las napas y llegan a profundidades finales superiores a los 5.000 mbnt (metros bajo nivel del terreno). Sin embargo, en ciertas circunstancias, por ejemplo en formaciones de NC en general, se elige perforar algunos tramos de pozos con lodo base hidrocarburo, porque posee propiedades reológicas que le otorgan numerosas ventajas frente a los lodos de base agua con bentonita. Por ejemplo, permite perforar formaciones salinas, ya que no disuelve la sal y pozos direccionales, y lubrica la sarta de perforación en el tramo curvo del pozo. El lodo

base hidrocarburo está formado por una mezcla de: hidrocarburos (diesel, gasoil, petróleo, aceites biodegradables), agua en un porcentaje de hasta 50%, arcilla (en general bentonita) y otros aditivos para mejorar sus propiedades, como la viscosidad, alcalinidad, lubricidad, etc [1]. Típicamente la relación hidrocarburo-agua es de alrededor de 65:35, siendo el hidrocarburo la fase continua y el agua la fase dispersa. Sin embargo, la gran desventaja del uso de este tipo de lodos es que trae acompañada la contaminación de los recortes o cuttings, y el lodo debe reciclarse porque disponer esta cantidad de líquido emulsionado requeriría un alto costo de tratamiento.

La composición de los residuos de perforación que se tratará en este estudio es básicamente la roca triturada por el trépano (recortes de perforación o “cutting”) durante la perforación y el lodo de base hidrocarburo, que impregna estos recortes sólidos de roca triturada con una solución oleosa.

Estos residuos de perforación, “cuttings base oil”, son considerados residuos peligrosos según la Ley 24.051 (Ley Nacional de Residuos Peligrosos). Según el Anexo I, el tipo de residuo se encuadra como “Y9: Mezclas y emulsiones de desecho de aceite y agua o hidrocarburos y agua”. De acuerdo al Anexo II, se encuadra dentro de los Códigos “H12 (Ecotóxicos: Sustancias o desechos que, si se liberan, tienen o pueden tener efectos adversos inmediatos o retardados en el medio ambiente debido a la bioacumulación o los efectos tóxicos en los sistemas bióticos)” o “H13 (Sustancias que pueden, por algún medio, después de su eliminación, dar origen a otra sustancia, por ejemplo, un producto de lixiviación, que posee alguna de las características arriba expuestas)”[2].

Según estadísticas del Instituto Argentino de Petróleo y Gas (IAPG) y tal como muestra la Tabla 1, la cantidad total de pozos perforados entre 2009 y 2013 se incrementó en un 8%, y la cantidad de pozos perforados para explotación de petróleo, un 18% [3].

Tabla 1. Cantidad de pozos perforados en Argentina entre 2009 y 2013.

Provincia	Gas Avanzada	Gas Exploración	Gas Explotación	Improductivos Avanzada	Improductivos Exploración	Improductivos Explotación	Petróleo Avanzada	Petróleo Exploración	Petróleo Explotación	Servicio	Total Pozos
2009	-	4	78	9	17	13	113	42	821	110	1.207
2010	3	5	102	3	7	26	84	23	1.019	105	1.377
2011	2	10	83	4	14	29	55	53	917	139	1.306
2012	7	15	103	1	11	13	70	71	834	99	1.224
2013	5	18	80	3	18	7	53	47	969	102	1.302

Según un informe hecho por la Academia Nacional de Ingeniería, para el año 2020 se esperan perforar unos 1.260 pozos por año y 2.200 pozos para el año 2030, constituyendo una actividad de inmensas proporciones aún en relación con el récord histórico de actividad en el país asociado al “boom” petrolero de principios de los años 60. La Figura 1 muestra el pronóstico de la evolución de la cantidad de pozos nuevos entre 2015 y 2030 [4].

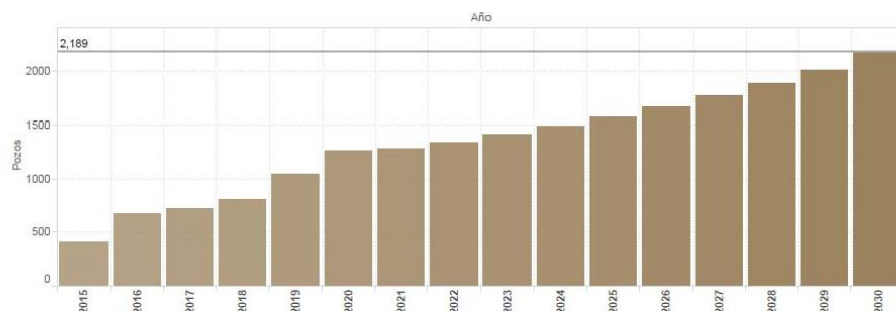


Figura 1. Evolución de la cantidad de pozos perforados en Argentina entre 2015 y 2030 [4].

Según estos pronósticos, en diez años la cantidad de pozos perforados aumentará en un 75%.

De todo lo expuesto se deduce que la cantidad de recortes con lodo de base hidrocarburo resultantes de la perforación crecerá en los próximos años, incluso a una tasa mayor que la tasa de crecimiento de los últimos años a esta parte. Por lo tanto, sumado a los residuos ya existentes, cada vez habrá mayor generación y se acumularán de no ser tratados debidamente. La finalidad de dicho tratamiento es la reducción del volumen de residuo y de sus características de peligrosidad, cumpliendo además con la Normativa vigente.

3.3. Alcance

La tesis presentada es un estudio de pre factibilidad; se basa fundamentalmente en una investigación bibliográfica para evaluar la aplicabilidad y efectividad de distintas metodologías de tratamiento y disposición para el *cutting base oil*. No se ensaya ninguna de las técnicas en muestras de “cuttings”. La bibliografía estudiada incluye experiencias desarrolladas por empresas del rubro publicadas en bibliografía, o por proveedores de equipos específicos para cada tratamiento, papers y guías de instituciones de renombre (por ejemplo: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, Guías de Diseño de ExxonMobile), normas técnicas, etc.

Cabe recalcar que el objeto de estudio abarca los recortes con lodo base hidrocarburo o *cutting base oil*, resultantes de la perforación de algunos tipos de pozos petroleros con el método rotatorio. El análisis se centra en el tratamiento del

sólido, es decir tras la separación de la mayor parte del líquido contaminante de la roca triturada, evaluando el método de reducción o eliminación del hidrocarburo del sólido residual (cutting o roca triturada) y la posterior disposición del cutting tratado. No se incluye en la investigación el acondicionamiento del lodo para su reuso. En la Figura 2 se presenta un esquema genérico con la corriente de residuo de entrada, el tratamiento, las corrientes secundarias (lodo de perforación, agua e hidrocarburo a tratamiento y emisiones) y el residuo no peligroso que se obtiene a la salida.

Se entiende por pretratamiento a toda aquella preparación del cutting previa al tratamiento propiamente dicho. Al extraerse el cutting contaminado de los pozos petroleros, en primer lugar, las zarandas remueven los sólidos gruesos del lodo de perforación. Luego el desarenador y el desarcillador son ciclones que separan las partículas arenosas y arcillosas de la corriente de lodo. Por último, la centrífuga puede separar sólidos de hasta 2 micrones.

Una deshidratación adicional puede ser requerida o no según el tipo de tratamiento. El estudio de la tesis se enmarca en el tratamiento del cutting de estos cuadros, a partir del pretratamiento o deshidratación adicional, siguiendo la línea horizontal.

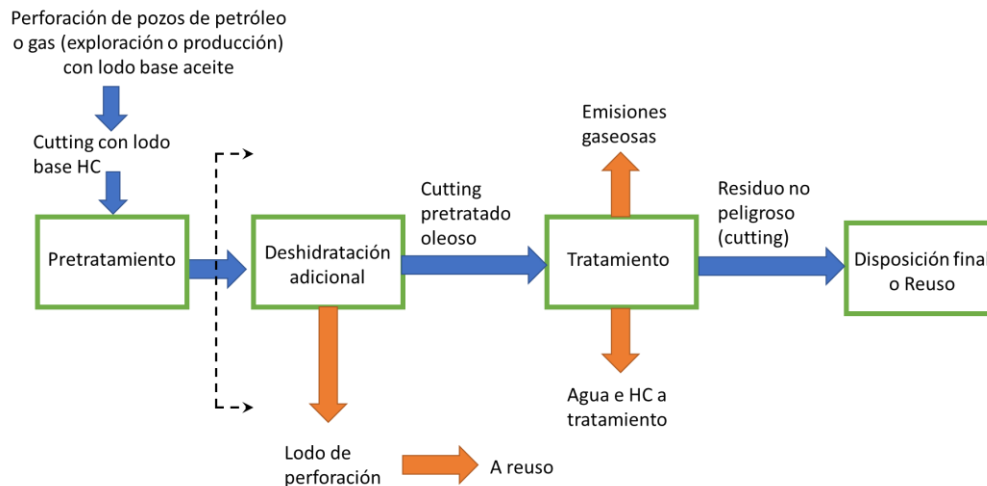


Figura 2. Esquema general de la corriente de residuo de entrada, el tratamiento y las corrientes de salida.

4. ESTADO DE LA TECNOLOGÍA

Los métodos de tratamiento de los recortes de perforación con lodo base hidrocarburo y de suelos empetrolados más utilizados hoy en día son diversos, tanto en Argentina como en otros países.

El cutting base oil, luego de centrifugado, es homologable a un suelo contaminado con HC, por lo cual se evaluarán las técnicas utilizadas para suelos empetrolados, que se asume que valen para cutting base oil.

En líneas generales, los métodos de tratamiento para residuos peligrosos sólidos se resumen en la Figura 13 del Anexo 1; la *matriz de evaluación de tecnologías* elaborada por la EPA sirve como referencia para los tipos de tratamientos avalados a nivel internacional, algunos de los cuales, aplicables a estos cuttings oleosos o suelos empetrolados, se describen en esta sección.

Cabe destacar que la forma en que las empresas petroleras tratan o disponen sus recortes de perforación impregnados con lodo de base hidrocarburo es un tema

delicado para las mismas, por lo cual no resulta fácil conseguir esta información desde esa fuente. A continuación se enumeran ejemplos de formas de pretratamiento, tratamiento y disposición que se recopilaron de bibliografía, de operadoras de pozos petroleros que exponen sus metodologías en sus páginas web, en folletos y demás.

4.1. Metodologías de pretratamiento, tratamiento y disposición final utilizadas en Argentina

A continuación se presentan ejemplos y casos de aplicación de diferentes tecnologías utilizadas en el país divulgadas en medios de acceso público.

- i. La empresa Mi Swaco de Argentina, prestadora de servicios a la empresa Pan American Energy elaboró y ejecutó un “Plan de tratamiento para residuos de perforación” para las operaciones de perforación que Pan American Energy realiza en el Norte Argentino. Se planteó como objetivo prioritario incentivar la micropoblación autóctona para realizar el bioproceso de degradación, con *bioaumentación*, multiplicando microorganismos nativos “in vitro” mediante el diseño de biorreactores [5]. En el Norte Argentino, esta metodología es aplicable dado que los hidrocarburos son livianos y la temperatura ambiente por lo general es muy elevada.
- ii. El Subsecretario de Ecología del Gobierno de La Pampa, Dr. Darío Mariani, afirma: *En nuestra provincia el suelo que se extrae de las perforaciones (cuttings) se dispone en un lugar especialmente preparado para su tratamiento. Según el tipo de suelo que se trate, se lo dispone*

sobre láminas de PVC o polietileno de alta densidad con un espesor apropiado para impedir su contacto con el suelo y que llegue a contaminar algún acuífero subyacente [7]. Esta metodología no es de tratamiento sino de almacenamiento transitorio para luego realizar la disposición final.

- iii. La empresa de servicios ambientales Tecoil tiene plantas de incineración y disposición de las cenizas obtenidas en lotes especialmente designados para ello. Las zonas donde trata los recortes de perforación mediante esta técnica son: El Trapial (Neuquén), Alfa Sur (Tierra del Fuego) y en algunos yacimientos del Golfo de San Jorge y en Cerro Tuyuntí (Salta) [8].
- iv. En Centenario (Neuquén) se encuentra la base de la empresa Serma (Servicios Medio Ambientales), la cual emplea el tratamiento biológico por medio de biopilas, donde se busca estimular la actividad microbiana, aireando y adicionando nutrientes y humedad [9].
- v. Los servicios de la firma Trans Ecológica, que comenzó a operar en 1992 en Río Gallegos, proponen el tratamiento de recortes de perforación mediante el lavado de suelos, su estabilización y termodestrucción [10].
- vi. Otra empresa de servicios ambientales, EET Servicios Ambientales, que opera desde 2001, trata los suelos mediante el tamizado de tierras y áridos, estabilización y microencapsulado de contaminantes, degradación natural asistida mediante laboreo orgánico con aporte de micronutrientes y disposición final de tierras [9].

- vii. Comarsa, empresa radicada en Río Negro, se dedica a la gestión integral de residuos peligrosos desde la recolección hasta la disposición final. Trata los residuos en hornos pirolíticos y la disposición final de sus cenizas en rellenos de seguridad [9].
- viii. En Mendoza, hasta unos años antes del 2010, la mayoría de las firmas que exploraban y explotaban petróleo en suelo mendocino llevaban el remanente de sustancias contaminadas a la planta de tratamiento Ecochem, ubicada en San Luis, donde se trataba el residuo mediante la técnica de *landfarming* [11] (este término se refiere a la aplicación controlada de los residuos sobre el suelo. Esta técnica se desarrollará más adelante). Pero el costo asociado al transporte y el riesgo ambiental de trasladar esos residuos tantos kilómetros obligaron a las petroleras a buscar una solución alternativa local. Para bajar dichos costos, para el año 2010 el recorte de suelo perforado contaminado recibía tratamiento en la cementera Minetti, dentro de hornos cementeros [5].

4.2. Metodologías de pretratamiento, tratamiento y disposición final utilizadas en el resto del mundo

A continuación se presentan ejemplos y casos de aplicación de diferentes tecnologías utilizadas en el mundo, según divulgaciones de acceso público.

- ix. Empresas multinacionales de servicios petroleros como Halliburton, Baker Hughes y CPVEN (Cementaciones Petroleras Venezolanas), empresas petroleras en África, multinacionales como Shell, ONGC (Corporación de Petróleo y Gas Natural de la India) y empresas

perforadoras como NIDC (Compañía Iraní Nacional de Perforación), etc. utilizan centrífugas verticales como método de pretratamiento, para reducir el contenido de lodo de perforación en los recortes y así disminuir el peso de residuo a tratar [17][18].

- x. En Ecuador, la empresa de perforación Saxon Energy Services ha implementado un sistema de tratamiento para los suelos contaminados utilizando la tecnología de bioremediación [12]. Aunque el paper no es sobre tratamiento de cuttings, el método utilizado se puede implementar para tratar estos recortes también.
- xi. La empresa internacional de servicios petroleros Schlumberger utiliza tecnología provista por la empresa de su grupo, Mi Swaco, que es pionera en tratamiento por desorción térmica, técnica mediante la cual los vapores de hidrocarburo y agua que se generan son condensados y separados posteriormente. Mi Swaco también emplea tecnologías de bioremediación en diferentes yacimientos donde opera Schlumberger [13].
- xii. Baker Hughes tiene una planta de tratamiento de recortes de perforación en Escocia llamada Eco-Centre Peterhead. Aquí el tratamiento consiste en una unidad de desorción térmica [14].
- xiii. Una empresa noruega, Sløvåg Industriservice, utiliza el método de incineración.
- xiv. En Amberes, Bélgica, el Centro de Reciclaje de Suelos emplea métodos físico-químicos y bioremediación [15].

Puede observarse que las metodologías aplicadas en el mundo son diversas. Muchas empresas de servicios ambientales en Argentina han surgido y se han desarrollado a partir de la década de los años 90, a raíz de la creciente demanda para tratar los residuos en cuestión. Todo ello sugiere que aún queda mucho por investigar y poner en práctica sobre este tema.

5. MÉTODOS Y MATERIALES

Esta sección presenta la información de partida para el análisis del trabajo y la presentación y evaluación de diferentes alternativas de tratamiento, o combinaciones de ellas, para una *muestra tipo* de cutting. También se exponen las ventajas y desventajas de cada opción de tratamiento, y alternativas de disposición y reuso del cutting.

La información sobre las alternativas se extrajo de bibliografía y se utilizaron casos probados como base para la evaluación.

5.1. Información de partida

Los datos de partida para el análisis de esta tesis, que se exponen en este apartado, comprenden distintos tipos de factores:

- en primer lugar, el marco legal en que se encuadra la presente investigación; es decir el motivo que hace al residuo peligroso y por el cual debe tratarse.
- en segundo lugar, los factores relacionados con el residuo, a saber, el volumen de residuo generado, la concentración de compuestos

contaminantes en el cutting y las características litológicas. Este factor indica qué tiene el residuo y en qué cantidades.

- en tercer lugar, los factores relacionados con el sitio, esencialmente las condiciones climatológicas.

Se podría agregar el factor relacionado al negocio de la empresa, es decir los tiempos de remediación, el espacio disponible y el presupuesto asignado a la remediación. Estos factores no se conocen por ser confidencial la identidad y la locación de la empresa. Sin embargo en la Sección 6 se comparan las alternativas propuestas en la Sección 5.2, incluyendo los factores de tiempo, costos y espacio en planta.

La información de partida para esta tesis presenta ciertas limitaciones legales por su confidencialidad. De esta manera, no se podrá divulgar la fuente original de las muestras, la provincia donde se genera el residuo y por lo tanto tampoco la normativa provincial correspondiente.

5.1.1. Marco legal

En la Tabla 5 (Sección 5.1.2.2) se resumen las concentraciones del residuo “muestra tipo” y se las contrasta con valores guía de la normativa aplicable para las concentraciones máximas remanentes aceptadas en el sólido, para los componentes orgánicos presentes en el residuo. También se listan los niveles guía de calidad de suelo industrial y agrícola para metales pesados y fluoruro; éstos valores se basan en el Decreto 831/1993, de la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos. La gran mayoría de las provincias han adoptado estos valores guía en sus normativas provinciales; el Decreto provincial de noviembre 2015 (no se indica el número por

no poder divulgar la provincia de donde proviene el residuo) toma la misma tabla como referencia de valores admisibles. El parámetro de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) no está regulado en la normativa nacional, sin embargo, la industria sigue utilizándolo como parámetro de calidad de suelo o residuo. Las provincias han adoptado criterios de concentración de HTP de distintas normativas internacionales, como la Lista holandesa (“New Dutchlist”), valores guía de la EPA, o en este caso del “Texas Natural Resource Conservation Commission” (TNRCC). La disposición provincial de la Secretaría de Medio Ambiente determina en un boletín oficial del año 2009 que se *mantiene el valor guía de 1% de HTP para determinar la libre disposición del sustrato analizado sobre suelo seco*. Es un valor que se basa principalmente en dos criterios: el efecto de toxicidad para las plantas y la movilidad de los hidrocarburos hacia el agua subterránea. Algunas provincias toman como referencia el valor máximo de “mineral oil” de la Lista holandesa como aplicable a HTP. Esta Norma fija que la concentración de *mineral oil* a partir de la cual se debería tomar acción (llamado “intervention value”) es de 0,5% o 5.000 ppm, mientras que el óptimo es apenas 50 ppm. **En general, las provincias petroleras argentinas han adoptado valores de HTP máximos admisibles entre 0,5% y 1%.**

Cabe mencionar que en términos generales todos los tratamientos comprenden el pasaje de los contaminantes de una fase a otra, por lo cual generalmente, el HC que impregna al sólido puede pasar a fase acuosa o a fase gaseosa, logrando que las concentraciones en el sólido resulten inferiores a los valores guía.

Las aguas residuales del proceso de tratamiento del sólido por lo general no se envían a desagüe cloacal o a cuerpos superficiales receptores de agua; se busca que

regresen a algún punto del proceso o se reutilicen (por ejemplo, se reinyectan a pozos sumideros o para recuperación secundaria, en cuyo caso el tratamiento depende del requisito de calidad de agua de cada formación). En el ejemplo de aplicación de esta tesis, este es el caso; por tal motivo, no se analizará el contenido máximo de HTP en agua según el marco normativo aplicable provincial, dado que la misma se envía a reinyección.

La fase gaseosa o vapores generados por el tratamiento del cutting deberán cumplir con valores de emisiones también normados, ya sea en legislación Nacional o provincial, según aplique. En líneas generales aplican los valores guía según el Anexo II de la Ley Nacional 20.284 *de contaminación atmosférica* y de la Tabla 10 del Decreto 831/1993 de la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos. La mayor parte de las provincias toman la tabla de la Ley 20.284. El Decreto provincial (no se indica el número por no poder divulgar la provincia) también toma la tabla de niveles guía de calidad ambiental de la *Ley Nacional de Residuos Peligrosos*. La Ley 20.284 solo muestra los niveles máximos de CO, NO_x, SO₂, O₃, partículas en suspensión y sedimentables. Para los niveles guía de calidad de aire, se tomarán los valores de la Ley Nacional 24.051 o de la 20.284 (ver Figura 11 y Figura 12 en Anexo 1).

Las reglamentaciones de calidad del aire en Argentina se refieren a las sustancias que afectan la salud humana, animal y vegetación, por lo cual las emisiones de CO₂ no están normadas.

Las emisiones gaseosas de los tratamientos que se expondrán en la Sección 5.2 deben cumplir con dicha legislación vigente sobre calidad de aire.

5.1.2. Factores relacionados con el residuo

La información sobre las características del residuo proviene de una fuente confidencial que no puede ser revelada. Se trata de recortes de perforación contaminado con hidrocarburo, de una empresa petrolera argentina.

5.1.2.1. Volumen generado

El volumen de residuo generado en el emplazamiento fue de 12,9 ton/h para el año 2016, con un pico máximo proyectado de 21,9 ton/h para el año 2019.

5.1.2.2. Caracterización química

Se cuenta con tres muestras tomadas de diferentes repositorios del mismo yacimiento. Por este motivo, cada caracterización es diferente, no solo en los valores sino también en los parámetros analizados. La presente evaluación asume que se agrupan todos estos residuos en un solo punto (repositorio) a la hora de aplicar el tratamiento; el objetivo es tratarlos en una misma planta o tren de tratamiento. La muestra resultante de las tres muestras se llamará de aquí en adelante “muestra tipo”.

Las tablas que se presentan a continuación muestran las tres caracterizaciones tal como se obtuvieron (

Tabla

2,

Tabla 3 y Tabla 4). Luego, en la Tabla 5 se unifican las 3 muestras y se generan los valores para una muestra tipo, la cual se utiliza como la muestra a tratar por las técnicas seleccionadas.

No se pudieron obtener más muestras que las tres que se mencionaron, debido a la complicación de conseguir información por temas de confidencialidad. Aun así, estas 3 muestras son suficientes para realizar el análisis planteado como objetivo de esta tesis.

Tabla 2. Caracterización química de la Muestra 1.

	MUESTRA 1
Hidrocarburos Alifáticos Lineales de C6 a C10 (mg/kg)	7817
Hidrocarburos Alifáticos Lineales de C10 a C40 (mg/kg)	8048
Benceno (mg/kg)	2,13
Tolueno (mg/kg)	23,55
Etilbenceno (mg/kg)	28,06
m,p-Xileno (mg/kg)	243,9
o-Xileno (mg/kg)	170,8
Fenantreno (mg/kg)	28,3
Fluoruro Soluble en Medio Acuoso (mg/kg)	25
Níquel (mg/kg)	5,7
Zinc (mg/kg)	12,7
Humedad (% p/p)	10,1

El fenantreno es un Hidrocarburo aromático polinuclear (HAP).

Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos se agrupan como “BTEX”.

Ambos grupos, junto con los hidrocarburos alifáticos lineales, pertenecen al gran grupo de HTP.

Tabla 3. Caracterización química de la Muestra 2.

	MUESTRA 2
pH	7,6
Inflamabilidad (°C)	> 100
DRO + GRO (mg/kg)	72.380
Aceite y materia grasa (mg/kg)	134.800
Benceno (mg/kg)	11,0
Tolueno (mg/kg)	60,6
Etilbenceno (mg/kg)	45,4
m,p-Xileno (mg/kg)	194
o-Xileno (mg/kg)	61,5
Bario (mg/kg)	753
Zinc (mg/kg)	42,5
Cobre total (mg/kg)	94,5
Cromo (mg/kg)	10,1
Mercurio (mg/kg)	0,8
Plata (mg/kg)	23,9
Humedad (%p/p)	47,3

Los Compuestos orgánicos del rango diesel (DRO) y los Compuestos orgánicos del rango gasolina (GRO) junto con los BTEX se agrupan dentro de HTP.

Tabla 4. Caracterización química de la Muestra 3.

	MUESTRA 3
Sólidos totales (%p/p)	89,9
TPH (%p/p)	8,1
Humedad (%p/p)	10,1
Densidad aparente (g/cm ³)	1,3129
Conductividad (μS/cm)	1.211
pH	10,9
Poder calorífico (kcal/kg)	1.170

Tabla 5. Caracterización de cada muestra y de la *muestra tipo*. Comparativa con valores guía en suelo agrícola e industrial.

con valores guía en suelo agrícola e industrial.						
Propiedades:	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra Global o Tipo	Valor guía de calidad de suelo - Uso agrícola (mg/kg)	Valor guía de calidad de suelo - Uso industrial (mg/kg)
pH	S/D	7,6	10,9	7,6 - 10,9	N/A	N/A
Inflamabilidad (°C)	S/D	> 100	S/D	> 100	N/A	N/A
Densidad aparente (g/cm3)	S/D	S/D	1,313	1,313	N/A	N/A
Conductividad (µS/cm)	S/D	S/D	1.211	1211	N/A	N/A
Poder calorífico (kcal/kg)	S/D	S/D	1170	1170	N/A	N/A
Sólidos totales (%p/p) (*)	S/D	S/D	89,9	52,7 - 89,9	N/A	N/A
Humedad (% p/p)	10,1	47,3	10,1	10,1 - 47,3	N/A	N/A
HTP (mg/kg):	16.362	72.753	81.000	16.362 - 81.000	10.000	
BTEX	468	373	-			
HAP	28	-	-			
GRO: C6-C10	7.817	72.380	-			
DRO: C10 a C28	8.048		-			
C28 a C40			-			
Aceite y materia grasa	-	134.800	-			
Fluoruro Soluble en Medio Acuoso	25	-	-	25	200	2000
Metales pesados (mg/kg):			-			
Bario	-	753	-	753	750	2000
Níquel	5,7	-	-	5,7	150	500
Zinc	12,7	42,5	-	12,7 - 42,5	600	1500
Cobre total	-	94,5	-	94,5	150	500
Cromo	-	10,1	-	10,1	750	800
Mercurio	-	0,8	-	0,8	0,8	20
Plata	-	23,9	-	23,9	20	40

(*) El rango de porcentajes de sólidos totales se obtuvo por diferencia con los porcentajes en peso de humedad.

La Tabla 5 se elaboró como un compendio de las características de las tres muestras, agrupando los componentes en grupos comparables (por ejemplo, metales pesados, BTEX, HAP, etc.) y definiendo rangos de concentraciones para cada componente. De esta manera se obtiene la columna definida como “**muestra tipo**”, la cual se utilizará para el análisis del presente trabajo.

La tabla está ordenada de la siguiente manera: en primer lugar, se muestran las características intrínsecas y los porcentajes de sólido y humedad. En segundo lugar, la concentración de HTP se obtiene de la siguiente manera:

- Muestra 1: HTP es la suma de los Hidrocarburos Alifáticos Lineales (C_6 a C_{40}), BTEX y fenantrenos.
- Muestra 2: HTP es la suma de DRO, GRO y BTEX.
- Muestra 3: HTP es dato.

En la *muestra tipo* solo se representa el rango de concentraciones de HTP.

Luego figura el valor de fluoruro soluble en medio acuoso y, por último, las concentraciones de metales pesados. Para la Muestra 2, no se suma la concentración de aceite y materia grasa debido a que los rangos de gasoil y diésel (GRO y DRO) ya contienen los carbonos de aceite y materia grasa, por lo cual se estarían sumando dos veces. Por otro lado, esta fracción hace referencia a otro tipo de compuestos carbonados, como ser tejidos celulares de bacterias y no son hidrocarburos propiamente dichos.

Donde no hay rangos es ya sea porque solo se cuenta con el valor de una de las muestras o porque el componente solo está presente en una de las muestras. La distribución de tamaño de partículas del cutting es desconocida para todas las muestras.

En las últimas dos columnas se listan los niveles guía de calidad de suelo industrial y agrícola para metales pesados y fluoruro (Decreto 831/1993 de la Ley 24.051). En este caso, el valor guía de HTP se adopta del “Texas Natural Resource Conservation Commission” (TNRCC).

Se observa que el contenido de HTP supera el valor guía máximo adoptado de 10.000 mg/kg (1%), siendo el rango de HTP en la muestra global entre **1,6% y 8,1%**. Los hidrocarburos que presentan las muestras son tendiendo a pesados, DRO y cadenas hasta 40 carbonos, lo cual es esperable por ser cutting base HC que estuvo a la intemperie en repositorios, con tiempo de volatilizar los HC más livianos.

En cuanto a metales pesados, la concentración de bario y de plata superan levemente los valores guía de calidad para suelo agrícola, pero ningún metal pesado supera los valores guía para suelo industrial.

De acuerdo con la caracterización química del residuo presentada, las emisiones gaseosas que podrían esperarse se resumen en la Tabla 6. En ella se listan los valores guía adoptados de la Ley Nacional 24.051 o de la 20.284 para los contaminantes presentes en el residuo, previendo además la aparición de gases producto de la combustión de algunos de los tratamientos (ver Sección 5.2). No se espera que se formen productos clorados, dioxinas o furanos ya que el residuo no los contiene.

Tabla 6. Contaminantes que se podrían esperar en las emisiones gaseosas producto del tratamiento de los recortes de perforación. Comparación con los niveles guía de la legislación pertinente.

Contaminante	Valor guía de calidad de aire (mg/m ³)	Ley de base
Bario		No regulado
Níquel		No regulado
Zinc		No regulado
Cobre total		No regulado
Cromo	0,0015	Ley 24.051 / Decreto 831/93
Mercurio		No regulado
Plata		No regulado
Fluoruros	0,02	Ley 24.051 / Decreto 831/93
Benceno	0,2	Ley 24.051 / Decreto 831/93
PAH	5	Ley 24.051 / Decreto 831/93
Tolueno	0,6	Ley 24.051 / Decreto 831/93
Xilenos	0,2	Ley 24.051 / Decreto 831/93
CO	11,4	Ley 20.284 (convertido de ppm a mg/m ³ con el peso molecular del CO).
CO ₂		No regulado
NO _x	0,9	Las leyes 24.051 y 20.284 presentan el mismo valor guía si se consideran los 0,45 ppm (Ley 20.284) expresado como NO ₂

Teniendo en cuenta los elevados puntos de ebullición de la mayor parte de los metales presentes en la *muestra tipo* de cutting (ver Tabla 7), se puede concluir que la mayor parte de ellos no se presentarán en las emisiones gaseosas, ya que no se alcanzan temperaturas tan altas con ningún tratamiento. Este tema se analizará en cada tratamiento según corresponda.

El nivel guía de **mercurio** en aire no se encuentra regulado en Argentina, pero al encontrarse presente en la *muestra tipo* y tener un punto de ebullición mucho menor al resto de los metales, merece la mención de otras guías internacionales. La guía de calidad de aire de la Organización Mundial de la Salud relevó un nivel entre 0,5 y 20

ng/m³ de mercurio en aire para zonas industriales de Europa del Este. Estos valores se elevan hasta 1.500 ng/m³ en zonas de refinerías y minas [22]. Por otro lado, la Academia Nacional de Ciencias, Ingeniería y Medicina de los Estados Unidos reportó que una concentración de mercurio en aire de 0,1 mg/m³ (es decir 100.000 ng/m³) presenta síntomas de envenenamiento por mercurio en personas [23].

Tabla 7. Puntos de ebullición de los metales pesados presentes en la muestra.

Metal	Punto de ebullición (°C)
Bario	1897
Níquel	2730
Zinc	908
Cobre	2.595
Cromo	2672
Mercurio	356,7
Plata	2212

5.1.2.3. Caracterización litológica

El análisis litológico de la muestra sirve para conocer el tipo de roca que se tratará. El tipo de tratamiento que se le da al cutting puede responder de manera diferente según el tipo de roca; por ejemplo, no será lo mismo tratar una roca con mayor porcentaje de arenisca que de arcilla, debido a que cada una posee propiedades litológicas propias. Esto podría significar que un tratamiento sea más adecuado que otro para el tipo de roca que se presenta.

Se cuenta con el análisis litológico de los cuttings extraídos mediante el sistema rotativo de perforación cada 5 metros de profundidad, hasta la profundidad final, que son 3.400 metros. De dicho análisis se desprende la siguiente tabla resumen (Tabla 8) que agrupa los tipos de roca encontrados en grupos más grandes. La

información de partida detallada para las tablas elaboradas a continuación no podrá ser divulgada por un tema de confidencialidad.

Tabla 8. Porcentajes de cada tipo de roca en el cutting.

Tipo de roca	Proporción en el cutting (%)
Limoarcillita	48,6
Arenisca	24,2
Marga	17,7
Arcillita	2,5
Caliza	2,5
Roca ígnea	1,8
Limolita	1,7
Yeso	0,8
Toba	0,3

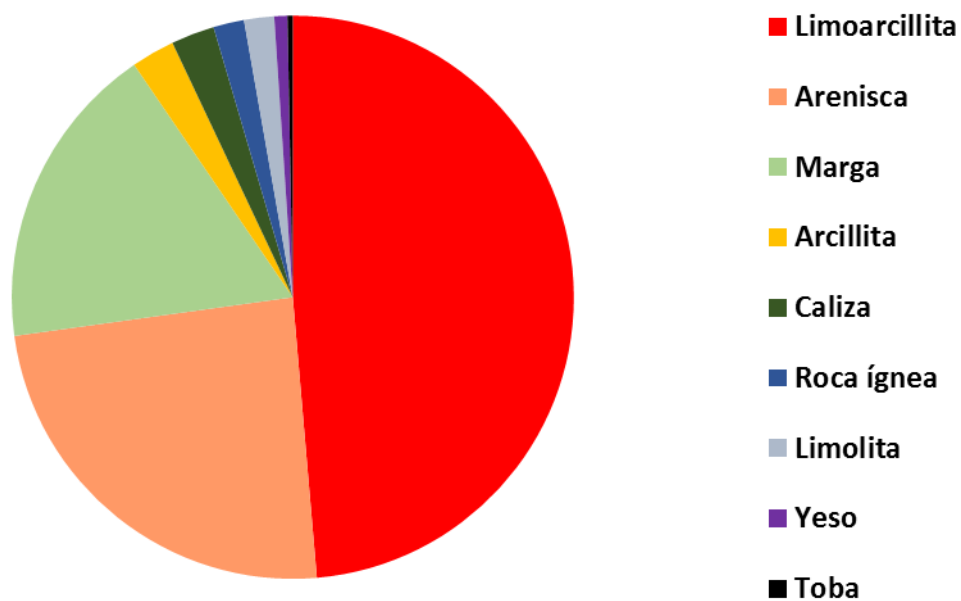


Figura 3. Gráfico de torta donde se visualizan los porcentajes de cada tipo de roca presentes en el cutting.

5.1.3. Factores relacionados con el sitio

El marco del estudio se realiza en una cuenca petrolera de Argentina. Las condiciones ambientales son importantes para evaluar el tipo de tratamiento que se le dará al residuo, ya que algunos tratamientos requieren ciertos rangos de temperaturas para que sean eficientes. Por ejemplo, los tratamientos biológicos se ven beneficiados por un clima húmedo y de temperaturas cálidas. Sin embargo excesivas precipitaciones pueden perjudicar la actividad bacteriana.

Los siguientes datos se obtuvieron del Servicio Meteorológico Nacional para la zona del emplazamiento de los repositorios que dieron origen a la *muestra tipo* y para la cual se realizará la evaluación de técnicas de tratamiento:

- Temperatura Ambiente Mínima histórica: -12 °C.
- Temperatura Ambiente Máxima histórica: 45 °C
- Temperatura Ambiente Mínima Media anual: 0,8 °C
- Temperatura Ambiente Máxima Media anual: 31 °C
- Velocidad Máxima del Viento: (predominante S.O.) 46km/h.
- Precipitaciones: 150 – 300 mm promedio anual.
- Humedad Relativa Promedio: 40 %.
- Temperatura del suelo: 10 °C @ 1 m de profundidad.
- Conductividad térmica del suelo: 1,191 Kcal/ h m² °C.

5.2. Exposición de alternativas posibles de tratamiento

En esta sección se describen diferentes métodos de tratamiento y disposición final para el residuo en cuestión, exponiendo las ventajas y desventajas de cada uno. Para este apartado se consultaron diversas fuentes bibliográficas, referenciadas en el texto. Se consultaron Normas Internacionales e Institutos de renombre, como las Normas API (Instituto Americano del Petróleo), las Normas o prácticas

recomendadas de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos), las Prácticas de Diseño de Exxon, Prácticas recomendadas del IAPG (Instituto Argentino del Petróleo y del Gas), los libros “Cutting treatment technology evaluation”, “Disposal of oil-based cuttings”, “Drilling fluids processing handbook” (en la Sección 8 figura la bibliografía completa).

La Figura 13 del Anexo es una **tabla de posibles tratamientos** para suelos o lodos publicada por la **Mesa Redonda Federal de Tecnologías de Remediación** [21], donde se comparan costos, tiempos, aplicabilidad para cada grupo de compuestos, etc. Se usará esta **Technology Screening Matrix de la EPA** como *guía de los tratamientos avalados internacionalmente a evaluar* en este apartado.

5.2.1. Pretratamiento

Se entiende por pretratamiento a toda aquella preparación del cutting previa al tratamiento propiamente dicho. Como se explicó anteriormente, el pretratamiento usualmente consiste en zarandas que remueven los sólidos gruesos del lodo de perforación, desarenadores y el desarcilladores que separan las partículas arenosas y arcillosas de la corriente de lodo y, por último, las centrífugas que pueden separar sólidos de hasta 2 micrones.

De esta manera se logra trabajar en “locación seca”, es decir con un sistema seguro y eficiente para el control de sólidos y manejo de desechos generados en la perforación de pozos petroleros y gasíferos, que respete la preservación del medio ambiente y el desarrollo sustentable de los recursos. Las ventajas de la locación seca son:

- Bajo contenido de humedad en los recortes enviados al repositorio (cutting a tratar).
- Reutilización del fluido de perforación.

Otro pretratamiento necesario podrá ser el control de emisiones de polvo; en caso de que el cutting almacenado por algún tiempo en el repositorio tenga bajo porcentaje de humedad (menor al 10%), deberá rociarse con agua antes de ingresar a cualquiera de los tratamientos.

Las muestras del presente trabajo fueron tomadas en los repositorios, es decir luego de pasar por la última etapa de pretratamiento, que es la centrifugación. Se analizará posteriormente si cada tratamiento requiere acondicionar el cutting antes de ser tratado.

5.2.2. Tratamientos térmicos

A continuación se evalúan los tratamientos térmicos aplicables al cutting oleoso.

5.2.2.1. Desorción

La desorción puede ser térmica o termo-mecánica.

La *desorción térmica* es un proceso por el cual el residuo se calienta mediante una fuente directa o indirecta, a una temperatura lo suficientemente elevada para volatilizar el agua y los compuestos orgánicos presentes en el lodo y así separarlos del cutting. El sistema incluye la recuperación, tratamiento o eliminación de estos componentes volatilizados.

La desorción térmica puede realizarse de manera directa o indirecta.

En el método directo, el calor es transferido al residuo por radiación de una llama o por convección de los gases provenientes de la combustión de un

combustible gaseoso o líquido. Usualmente se emplea un secador rotativo donde la llama impacta directamente en el residuo. [19]

En el método indirecto, el secador rotativo es de doble carcasa y el residuo está contenido en la carcasa interna. La fuente de calor se halla en la sección anular y puede ser un fluido como vapor de agua o un aceite sintético con alto calor específico que a la vez es calentado por otra fuente, o una llama. Cabe aclarar que el tratamiento del residuo tipo se realiza en instalaciones del upstream petrolero, donde el suministro de gas probablemente sea fácil y económico, incidiendo positivamente en los costos.

La **desorción termo-mecánica** es el sistema llamado tipo “hammermill”, desarrollado por la empresa Termtech [20], en el cual martillos rotativos montados sobre un eje central que gira a alta velocidad generan fricción en los recortes, calentándolos y así logrando la evaporación del agua y de los componentes orgánicos.

En la Figura 4 se ve un esquema de la desorción termo-mecánica y en la Figura 5 una imagen del martillo.

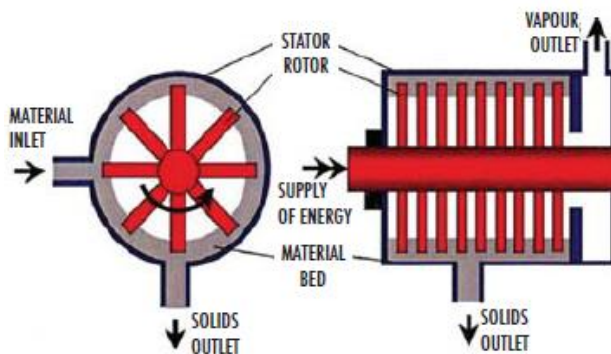


Figura 4. Esquema de la desorción termomecánica (“hammermill”) [20].



Figura 5. Martillo para la desorción termo-mecánica [20].

La temperatura requerida para la desorción depende del punto de ebullición de los contaminantes, del tiempo de residencia del residuo en el equipo (es decir del volumen del equipo y del caudal de residuo procesado), del grado de vacío generado en el desorbedor (algunos equipos trabajan en vacío para reducir el punto de ebullición de compuestos orgánicos pesados) y del grado de mezclado de los sólidos (velocidad de rotación e inclinación). Demasiada turbulencia puede arrastrar partículas contaminadas hacia la salida; escasa turbulencia reduce la eficiencia de la transferencia de calor. Un aumento de temperatura extiende el rango de hidrocarburos desorbidos, pero excedido cierto límite máximo comenzará el craqueo de dichos componentes.

Los vapores generados tanto por la desorción térmica como por la desorción termo-mecánica, se condensan y se separan en agua e hidrocarburo, pudiendo recuperar este último. Esta es la considerable ventaja de este método, ya que el HC tiene un valor económico importante para las petroleras, en especial en el upstream, donde retornan al proceso.

En la desorción térmica, los vapores de hidrocarburo generados en el método directo salen del equipo junto con los gases de combustión, mientras que en el método indirecto se extraen los vapores de HC por un lado y los gases de combustión por otro. Por lo tanto el caudal de gases remanentes luego de la condensación de los HC, es decir los incondensables que se tratan en el sistema de control de emisiones, es menor en el segundo caso. Para cualquiera de los métodos de desorción, el tipo de tratamiento que se le debe dar a estos gases incondensables depende de su contenido de metales, gases ácidos, contenido de polvo, etc. y por supuesto de los valores de emisión máximos permitidos por Ley.

La Figura 14 en el Anexo 1 demuestra la efectividad de la desorción térmica para diversos grupos de contaminantes [21]. Para la mayor parte de compuestos orgánicos y mercurio en suelos, se ha demostrado con éxito la efectividad de la desorción térmica mediante pruebas piloto. Para los casos en que el cutting tenga mercurio, el sistema de desorción cuenta con un filtro de carbón activado para retener el mercurio que se haya evaporado, previo enfriamiento del gas mediante contacto con agua.

Es fundamental que la alimentación al desorbedor sea lo más homogénea posible, tanto en caudal como en concentración de HC. Variaciones significativas en dicha carga requerirá de variaciones en el valor de temperatura controlada en el equipo. Además, un régimen discontinuo provocaría la aparición de perfiles de enfriamiento entre las etapas de desorción, y por ende reduciría la eficiencia global del proceso.

Los sólidos obtenidos luego de la desorción podrían poseer un contenido de metales pesados superior a lo permitido por la Ley de Residuos Peligrosos. En este

caso se deberá evaluar un posterior tratamiento para los sólidos. En el caso del presente trabajo, ningún metal pesado en la *muestra tipo* supera los valores guía para suelo industrial.

La tecnología de desorción térmica admite los siguientes parámetros:

- Humedad: el rango óptimo es entre 10% y 20% [19]. Un mínimo porcentaje de humedad es requerido para mitigar problemas de generación de polvo durante el manipuleo del material. Por otro lado, existe un límite máximo económico, ya que el calor específico del agua es más del doble que los hidrocarburos, por lo que se requiere mucha más energía para evaporar agua que los compuestos orgánicos. Además, conforme aumenta el contenido de humedad, el caudal de procesamiento debe disminuirse para lograr la misma concentración de salida de HTP.
- Concentración de HTP de entrada:
 - Desorbedor de contacto directo: 2 – 4% HTP máximo
 - Desorbedor de contacto indirecto: 50 – 60 % HTP máximo

Cuando la concentración de HC es elevada, el poder calorífico también lo es y los desorbedores de contacto directo pueden no ser adecuados, debido a que el calor liberado por el residuo sería demasiado elevado. Para estos casos, un desorbedor indirecto es preferido. Cuando las concentraciones de HC son menores, el calor liberado por el residuo es menor y el calor total liberado puede ser regulado con el caudal de combustible auxiliar que se le suministra al quemador.

- Caudal de procesamiento:
 - Desorbedor de contacto directo: 20 – 160 ton/h [19]

- Desorbedor de contacto indirecto con llama: 10 – 20 ton/h [19]
- Desorbedor de contacto indirecto con fluido sintético: 5 – 10 ton/h [19]
- Temperatura del horno:
 - Desorbedor de contacto directo: 150 – 650 °C [19]
 - Contacto indirecto con llama: 120 – 540 °C [19]
- Tamaño de roca máxima: 50mm
- Tipo de suelo:

Los suelos arcillosos pueden reducir la performance de la desorción térmica debido a los siguientes motivos:

- Aglomeración: la plasticidad de los suelos arcillosos produce la aglomeración del mismo, formando partículas de baja relación área superficial volumen, reduciendo la transferencia de calor al núcleo central. Además, el apelmazamiento puede bloquear la salida de sólidos del equipo.
- Impermeabilidad: El pasaje de los compuestos orgánicos del lodo a fase vapor se ve impedida en suelos poco permeables, ya que los poros de la roca no presentan muchos intersticios.
- Resistencia de ensuciamiento: frecuentemente este tipo de sólidos se incrustan en las paredes del equipo (en este caso el secador rotativo), presentando una resistencia a la transferencia de calor.

La concentración de salida de HTP lograda mediante la desorción es menor al 1% o 10.000ppm. Los metales pesados no son removidos del sólido mediante esta

tecnología, excepto el mercurio que tiene un punto de ebullición de 356,7 °C, mucho menor que el resto de los metales pesados que se encuentran en la muestra (ver Tabla 7) y por lo tanto puede evaporarse si la temperatura de desorción alcanza o supera este valor. Como fue mencionado anteriormente, se coloca un filtro de carbón activado en la etapa de control de emisiones luego de la desorción, para reducir la concentración de mercurio en el gas que se libera a la atmósfera.

5.2.2.2. Incineración

El residuo se somete a altas temperaturas, entre 870°C y 1200°C para volatilizar y destruir los compuestos orgánicos. Los productos de la incineración son dióxido de carbono, agua y cenizas (para el cutting no se generan cenizas sino roca molida) y pueden generarse vapores tóxicos con nitrógeno, azufre, o compuestos halogenados (como las dioxinas y los furanos), según la composición del residuo de origen.

El equipo más difundido es el horno rotatorio; la cámara de combustión se encuentra revestida por material aislante y refractario de alta calidad y está ligeramente inclinada. Otra opción es el lecho fluidizado, donde se utiliza aire para suspender las partículas del residuo.

El dimensionamiento de la cámara de combustión y la combustión controlada debe asegurar un consumo mínimo de combustible auxiliar, aprovechando el poder calorífico de la carga. Este combustible auxiliar solo es necesario con residuos de bajo poder calorífico y/o alto contenido de humedad.

Una ventaja usual de este proceso es la alta reducción del volumen del residuo. Además, la ceniza normalmente es más inerte que el residuo original. Otra usual

ventaja es la posibilidad de recuperar energía de los gases de la combustión, por ejemplo, instalando motogeneradores aguas debajo de la chimenea de escape del horno. En el caso del presente trabajo, al ser roca triturada con un contenido de HTP máximo de 8,1% (según Tabla 5), el poder calorífico inferior es bajo, entonces la recuperación de calor no es viable, la reducción de volumen es muy baja y queda un suelo calcinado que deberá ser dispuesto o reutilizado. La ventaja es que la concentración final lograda de HTP en el suelo es mucho menor al 1%.

Por el contrario, los costos de capital son elevados debido a la utilización de materiales resistentes a altas temperaturas. Si se generan vapores tóxicos, éstos requieren un tratamiento específico.

Debido a los tiempos de puesta en marcha y parada hasta poner el equipo en régimen, el consumo de combustible y el costo de mantenimiento, mano de obra e insumos, el proveedor del equipo recomienda la operación discontinua del módulo de incineración. Tanto la puesta en marcha como la parada del equipo tienen una duración de alrededor de media hora cada una. Y se requiere una parada por mantenimiento de 1 día cada 45 días.

La incineración es usualmente elegida para residuos peligrosos con componentes pesados, particularmente con hidrocarburos clorados, PCBs y dioxinas [21], o residuos que no pueden tratarse mediante desorción térmica. Es un proceso de destrucción casi total de la materia peligrosa, sin poder recuperar los HC contenidos en el cutting.

5.2.3. Tratamientos biológicos

Los biotratamientos consisten básicamente en la degradación de materia orgánica por microorganismos convirtiéndola en dióxido de carbono, agua y energía para su propio crecimiento. Los contaminantes orgánicos presentes en el residuo son la fuente de carbono que los microorganismos requieren para la biodegradación. Todo suelo (en este caso cutting) posee una población microbiana nativa, compuesta por bacterias, levaduras, actinomicetos, hongos, algas y protozoos, que se denomina cohorte microbiana. Las bacterias generalmente predominan numéricamente sobre los otros grupos. En los suelos existe dentro de su población habitual, un reducido número de microorganismos con capacidad biodegradadora de hidrocarburos. Los microorganismos responsables de este proceso son principalmente bacterias y hongos. Las bacterias tienen un crecimiento muy rápido y una mayor capacidad de adaptación a los medios contaminados. Los microorganismos pueden ser indígenas (o autóctonos) o alóctonos (incorporados al residuo). Cuando se incorporan microorganismos alóctonos a un suelo, generalmente, no logran participar significativamente en la actividad comunitaria. Para que esta población pueda establecerse en el suelo, demanda un cierto período de adaptación. Por otro lado, los organismos alóctonos pueden traer aparejados otros efectos no deseados y biológicos impredecibles, por lo cual la bioremediación de recortes o suelos contaminados con HC debería basarse en el control de la bioaumentación del proceso natural de bacterias indígenas o autóctonas ya presentes en los HC [15]. La bioaumentación consiste en hacer proliferar a las bacterias indígenas en el residuo a tratar, aportando los factores que favorecen la actividad bacteriana como presencia de oxígeno, aportando nutrientes, humedad y controlando la temperatura. En

algunos casos también se realiza una reproducción de las bacterias indígenas en un cultivo in vitro, con una pequeña cantidad del residuo a tratar y luego se las reincorpora al sistema.

Como se mencionó, la degradación aeróbica ocurre en presencia de oxígeno. Además, los microorganismos requieren nutrientes como nitrógeno, potasio y fósforo. Para optimizar la degradación, se aporta oxígeno, en general sumando aire en forma pasiva, pero a veces hasta inyectando aire o peróxido de hidrógeno (hasta 100 ppm; una concentración por encima de ésta es tóxica para los microorganismos). Además, se agregan fertilizantes agrícolas que contengan nitrógeno, potasio y fósforo. Los llamados micronutrientes (zinc, calcio, hierro, molibdeno, azufre, etc.) también son necesarios y deben controlarse y suministrarse en caso necesario. Como regla aproximada, se debe mantener la relación hidrocarburo/N/P/K de manera que no exceda los valores 100/10/1/1. El porcentaje de humedad debe mantenerse entre 15 y 22% para permitir que el oxígeno difunda en los poros y esté disponible para las reacciones de oxidación y también para lograr una circulación adecuada de gases y agua. Un alto contenido de agua impide la difusión del oxígeno a través de la matriz de residuo. Por otra parte, el exceso de agua incrementa la generación de lixiviados de hidrocarburos y de nutrientes.

La temperatura óptima para la degradación es entre 10 y 45°C. La velocidad de degradación es menor a temperaturas bajas. A temperaturas muy altas pueden verse afectados los microorganismos; por otro lado, disminuye la solubilidad del oxígeno y aumenta la volatilización de los contaminantes orgánicos.

Los suelos ricos en arcilla se compactan reduciendo la porosidad y por lo tanto la disponibilidad del oxígeno para los microorganismos. Altas concentraciones de

metales pesados, orgánicos policlorados, hidrocarburos de cadenas muy largas o sales inorgánicas pueden ser tóxicas para los microorganismos e inhibir la proliferación bacteriana.

Antes de someter el residuo al proceso de biodegradación oxidativa con determinados microorganismos, deben realizarse ensayos de tratabilidad “in vitro” (bioensayos). Estas pruebas, junto con pruebas piloto en campo, se realizan con diversos fines:

- determinar la concentración de microorganismos nativos y la necesidad de introducir más.
- determinar las especies de microorganismos presentes.
- determinar los valores más exactos de todos los parámetros mencionados en esta sección (temperatura, humedad, cantidades requeridas de nutrientes).
- verificar la compatibilidad de la composición fisicoquímica y de la concentración del residuo con la población microbiana biodegradadora.
- descartar efectos de inhibición bacteriana por toxicidad.
- estimar los tiempos de tratamiento.

Los tratamientos biológicos pueden realizarse en biopilas o mediante landfarming. A veces para otorgarle porosidad al suelo a tratar, se le agregan a la biopila o al landfarming material como virutas de madera, estiércol o cama de gallinas. Este método auxiliar al tratamiento biológico se denomina *compostaje*.

5.2.3.1. Biopilas

El proceso consiste en formar pilas con el residuo y estimular la actividad microbiana, aireando y adicionando nutrientes y humedad. Generalmente se cubren con plástico para evitar la evaporación de los contaminantes y favorecer el calentamiento de la pila.

El suministro de aire puede ser activo o pasivo. Los sistemas de ventilación activa consisten en sistemas de inyección y extracción de aire (“bioventeo”), donde se requiere la instalación de cañerías ranuradas o perforadas que se colocan a diferentes alturas a través de la biopila para que el aire penetre. En el método pasivo se deja que el aire penetre naturalmente. Otro método pasivo es el de volteo de las pilas, alrededor de una vez por mes.

La necesidad de suministrar agua mediante sistemas de riego depende del clima y de la estación del año; se hace durante la construcción de la pila debido a que es una de las formas más efectivas y menos costosa y para asegurarse que todo el residuo se hidrate de forma homogénea. El riego por goteo no es un buen método ya que genera canales preferenciales, provocando que la pila se seque.

Los nutrientes se disuelven en agua y se rocían en el suelo antes o durante la construcción de la biopila o bien, en forma granular mezclada con el suelo. También es factible agregar los nutrientes durante la operación con el sistema de riego.

En particular, el bioventeo consiste en la inyección de aire a través de tubos ranurados que se hallan dentro de la pila, forzado por los extractores que se conectan al extremo final de las tuberías. Los nutrientes como nitrógeno y fósforo pueden inyectarse en solución por los caños y filtrarse a la pila a través de las ranuras. El principio básico de esta tecnología es la bioremediación, aunque compuestos más

livianos que aquellos con 6 carbonos volatilizan fácilmente. Otra desventaja de esta técnica radica en que la pila se enfría con el aire inyectado, disminuyendo la reproducción de los microorganismos y por lo tanto la tasa de descontaminación. Además, la inyección de aire puede formar canales preferenciales, generando zonas muertas en la pila impidiendo que se oxigene.

Las biopilas admiten los siguientes parámetros:

- Concentración de HTP de entrada: hasta 50.000 mg/kg (5%) las biopilas son efectivas. Para concentraciones mayores, las bacterias no logran iniciar la biodegradación.
- Los hidrocarburos aromáticos policíclicos de cinco y seis anillos son difícilmente degradables en las biopilas. La biodegradación comienza con la destrucción de los hidrocarburos saturados, luego los aromáticos y siguiente los asfaltenos.
- La salinidad del suelo se mide mediante la conductividad; no debe superar los 2.000 uS/cm, ya que altas concentraciones de sales pueden impedir la proliferación de los microorganismos.
- La concentración de bacterias debe ser al menos 1.000 UFC/g de residuo.

5.2.3.2. Landfarming

Landfarming es otra forma de bioremediación en la cual el residuo se extiende y mezcla con una delgada capa de suelo natural sobre una superficie de terreno dedicado y se estimula la actividad microbiana mediante aireación y nutrientes. La aireación se obtiene a través del laboreo o arado del terreno. Cuando el residuo con

hidrocarburos se incorpora masivamente al suelo, el número de organismos hidrocarburolíticos aumenta en función del aumento de sustrato orgánico disponible y declina autorregulándose cuando el sustrato desaparece.

El terreno debe ser fértil, es decir con una concentración elevada de bacterias. Este tratamiento generalmente se realiza dentro de una zona preparada con sistemas de contención, como piletas o parcelas revestidas de membranas plásticas para captar la escorrentía superficial y con sistemas periféricos de monitoreo de las aguas subterráneas, con el fin de controlar posibles lixiviados.

Este método requiere un gran espacio para el laboreo. Las condiciones ambientales como las precipitaciones y los cambios de temperatura pueden alargar los plazos de remediación y no son factores controlables.

Por otro lado, en muchas jurisdicciones este tratamiento solo se puede hacer bajo normativa local, la cual determina los tratadores habilitados a tal fin en áreas especialmente asignadas y diseñadas.

5.2.4. Atenuación natural monitoreada

También llamada bioremediación intrínseca, es un proceso mediante el cual la concentración de los contaminantes en el residuo disminuye por efectos combinados de diversos procesos naturales. Para el cutting, estos procesos son principalmente la degradación biológica y la volatilización. Se monitorea la evolución de la concentración del contaminante en el residuo a lo largo del tiempo. Además, se requiere realizar un análisis detallado para determinar si la atenuación natural es un método adecuado de remediación para el residuo y el sitio. El estudio de biodegradabilidad natural incluye encontrar evidencia de que reacciones de

biodegradación ocurren en el sitio y realizar ensayos de laboratorio mostrando que los microorganismos autóctonos tienen la capacidad de degradar hidrocarburos, en las condiciones del lugar. Luego se debe medir la reducción del contaminante y la acción microbiana en el tiempo.

Es un proceso que lleva mucho tiempo para lograr las concentraciones permitidas, y por lo tanto el suelo debe estar sobre un material impermeable y de algún modo cubierto o con sistema de colección y tratamiento de lixiviados en caso de precipitaciones.

Se suele aplicar en zonas de temperaturas medias a altas (que favorecen la biodegradación y volatilización de la fracción liviana volátil) y para concentraciones de contaminantes medias a bajas, en general menor al 3%.

5.2.5. Fitoremediación

La fitoremediación o fitocorrección es una técnica que utiliza la capacidad de ciertas especies vegetales de sobrevivir en suelos contaminados con sustancias orgánicas o metales pesados para extraer, acumular, inmovilizar o transformar estos contaminantes. Los mecanismos que actúan en la descontaminación del residuo son los siguientes:

- Fitoextracción: absorción de los contaminantes en hojas y tallos. En la mayoría de los casos las plantas se cosechan y se incineran.
- Fitodegradación: captación, almacenamiento y degradación de compuestos orgánicos para obtener subproductos no tóxicos o menos tóxicos.
- Fitoestabilización: adsorción de contaminantes y reducción de su disponibilidad en el suelo.

- Fitoestimulación: uso de los exudados radiculares para promover el desarrollo de microorganismos degradativos (bacterias y hongos) mediante la liberación de sustancias naturales de la planta.

La fitocorrección es eficaz en casos en que las concentraciones de contaminantes son bajas. Para el tratamiento del cutting, la fitorremediación se puede considerar como una tecnología complementaria a cualquiera de los tratamientos. Luego de la degradación oxidativa lograda por el landfarming normalmente persiste una cantidad de compuestos de degradación muy lenta (sustratos recalcitrantes). La implantación de cultivos adecuados permite acelerar la limpieza del suelo. Además en algunas jurisdicciones, el repoblamiento con una cobertura vegetal adecuada es una obligación legal una vez que el proceso de biodegradación controlada ha culminado (cuando se observa que la concentración de HTP ha llegado a un valor mínimo residual asintótico). Se suele implantar una cobertura vegetal autóctona, que cumple la función de continuar una lenta degradación de los compuestos residuales del suelo.

5.2.6. Tratamientos físico-químicos

A continuación se evalúan los tratamientos físico-químicos aplicables al cutting oleoso.

5.2.6.1. Lavado

El lavado del residuo consiste en ponerlo en contacto con una solución acuosa de tensioactivos, sustancias capaces de remover HC y grasas, y elevando la temperatura de la solución hasta alrededor de 70°C para favorecer la liberación de los hidrocarburos de las partículas del suelo al líquido de lavado. Luego el agua

contaminada debe tratarse para vuelco o para regenerar la solución y reutilizarla en el proceso de lavado. En la práctica, en las actividades de producción de petróleo (yacimientos), generalmente el fluido de lavado se envía a la planta de tratamiento de agua del yacimiento. Es un método de transferencia de los hidrocarburos de una fase a otra; se emplea usualmente como técnica de tratamiento para remover COVs, metales pesados, etc. Para remover metales se puede reducir el pH (la solubilidad del metal en medio ácido aumenta, ver Figura 6) y agregar un agente quelante como el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético).

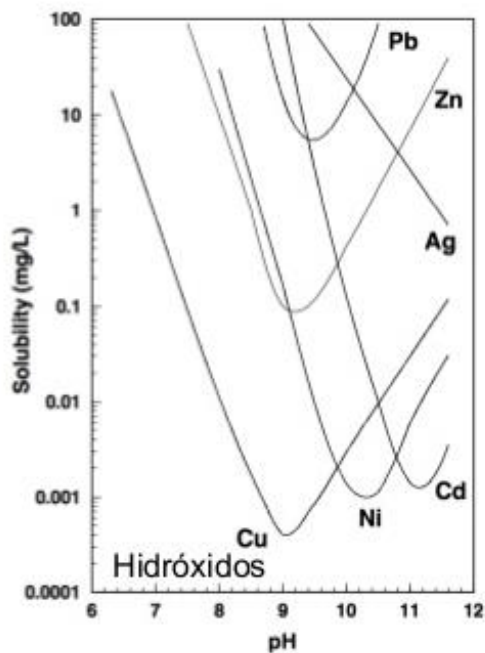


Figura 6. Concentración de los metales en solución en función del pH. A altos pH se forman hidróxidos metálicos insolubles.

El residuo se mezcla con el agua aditivada en un equipo que mezcla y tritura el sólido a la vez que lo lava, como muestra la Figura 7.

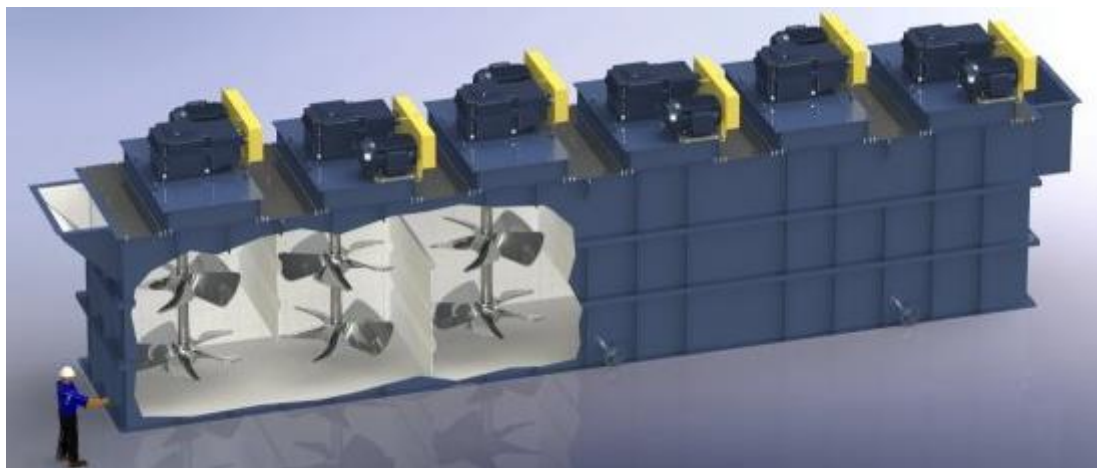
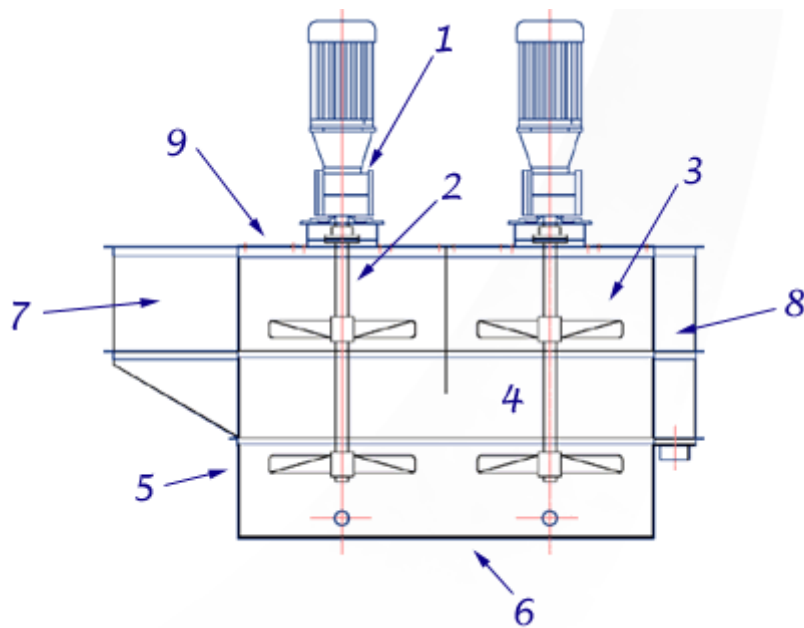


Figura 7. Equipo de lavado con trituración del sólido [27].

La desagregación del sólido contribuye a la separación física de la fase orgánica del mismo, particularmente cuando presenta una alta proporción de arcilla, en la cual las fuerzas cohesivas y de compactación son elevadas. Es un proceso que utiliza grandes cantidades de agua y aditivos, efluente que luego debe tratarse para remover el contaminante.

Es recomendable realizar una prueba piloto para elegir los aditivos adecuados en cada caso y las proporciones óptimas.

El proceso de lavado requiere considerar los siguientes parámetros:

- Elevados porcentajes de humedad en el residuo dificultan la separación del contaminante. A veces se requiere más de un fluido de lavado, es decir más de un ciclo de lavado, para separar los distintos tipos de contaminantes presentes en el residuo.
- El contenido de sólidos para este tipo de sistemas de lavado debe rondar entre 50% y 65%.
- El proceso es más efectivo para residuos con una matriz sólida de arena o grava que para sólidos arcillosos. No es efectivo para tratar suelos con más de 50% de arcillas y limos.
- Se han logrado eficiencias de remoción de HTP y de metales entre el 90 y 98% con agregado de calor y de surfactantes al agua de lavado [26].

5.2.6.2. Oxidación química

La oxidación química emplea sustancias oxidantes para destruir los componentes contaminantes, convirtiéndolos en dióxido de carbono y agua. La oxidación química es capaz de destruir compuestos como HTP, HAP, PCBs, hidrocarburos clorados, etc. Los agentes oxidantes pueden ser el permanganato (MnO_4^-), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ozono, entre otros. Éstos dos últimos degradan hidrocarburos, mientras que el permanganato es utilizado para degradar compuestos clorados. Se obtienen eficiencias de degradación muy altas, con concentraciones residuales muy bajas de HTP.

En este tratamiento se utilizan sustancias que poseen características de peligrosidad por ser corrosivas, presentar riesgos de explosión, y otros riesgos para

la salud humana. Por lo tanto se deben tomar los recaudos necesarios para manipular dichas sustancias oxidantes que se requieren para tratar el residuo.

Se deben realizar ensayos estequiométricos de laboratorio con la *muestra tipo* para determinar la cantidad de oxidante a emplear, con el fin de optimizar las cantidades de los mismos.

Cuando las concentraciones de HC son altas, no es un tratamiento económicamente viable ya que se requieren grandes cantidades de agente oxidante o reactivo, que además de costoso por lo general requiere tomar ciertos recaudos de seguridad importantes.

5.2.6.3. Extracción

El cutting y el solvente se mezclan en un equipo (extractor) para realizar la extracción del contaminante en el solvente. El principio de extracción se basa en la solubilidad preferente de los componentes orgánicos en el solvente versus en la matriz sólida con agua. La extracción con un ácido se utiliza para remover metales, ya que la solubilidad de los mismos aumenta conforme el pH disminuye. La extracción con solventes orgánicos como acetona, hexano, trietilamina, metanol, éter dimetílico, etc. [25] remueve los compuestos orgánicos de la matriz sólida. El tipo de solvente a utilizar depende de las características del hidrocarburo presente en el residuo. Para hidrocarburos con cadenas polares se emplea un solvente polar; en cambio, para cadenas no polares se puede utilizar un solvente como el hexano. Normalmente el sistema puede consistir en más de un equipo de extracción agitado, donde se mezcla el residuo con el solvente. La fase acuosa removida en el extractor debe enviarse a tratamiento (por lo general a la planta de tratamiento de agua del

yacimiento). Luego de la extracción, el solvente y la mezcla de contaminantes orgánicos se separan en una columna de destilación con rebullidor, el cual calienta los productos del fondo de la columna para facilitar la separación. El solvente se recupera por el tope de la torre y se recircula hacia el extractor. La mezcla de hidrocarburos se obtiene por el fondo de la columna.

La tecnología de extracción requiere considerar los siguientes parámetros:

- En suelos con alto contenido de arcillas se puede ver reducida la eficiencia de la extracción debido al bajo contacto del solvente con el HC.
- Altos porcentajes de humedad hacen que más HC se extraiga en la fase acuosa, por lo tanto, se recupera menos HC con el solvente.
- La extracción es menos efectiva para sustancias orgánicas con muy alto peso molecular (HC pesados) o para sustancias muy hidrofílicas.

La ventaja de este tratamiento es la capacidad del sistema de tolerar cambios en el caudal y composición del material alimentado. Sin embargo, es una instalación bastante compleja ya que requiere de muchos equipos.

Los fluidos supercríticos pueden reemplazar los solventes orgánicos líquidos tradicionales. Se obtienen llevando el gas a las condiciones críticas. Los fluidos supercríticos poseen la densidad del líquido, pero la viscosidad y difusividad del gas. De esta manera, el poder extractivo del solvente es mayor, ya que aumenta con la densidad y, por otro lado, la alta difusividad genera una transferencia de masa más veloz y mayor tasa de extracción del HC de los poros de la matriz sólida. La patente norteamericana 4.434.028 plantea el uso de dióxido de carbono, propano o freón en estado supercrítico, logrando extraer el HC y reciclar el 99% del solvente.

Este proceso se ha escalado a una capacidad de 240 ton/día utilizando propano como solvente [15].

“CF Systems Corporation” realizó pruebas piloto para utilizar una mezcla de propano y butano licuados como solvente [26]. Se pueden tratar residuos con hasta 90% de HTP. En este caso, luego de la etapa de extracción, la mezcla de propano y butano se recupera por el tope de la columna de destilación y se comprime hasta su punto crítico para reciclarse al extractor; la mezcla de HC se obtiene por el fondo. Los ensayos de laboratorio arrojaron eficiencias de remoción de BTEX y semivolátiles entre 80% y 99% para una etapa de extracción (ver Figura 15 en Anexo 1).

El uso de fluidos supercríticos implica un costo de capital elevado ya que la instalación requiere de recipientes a presión (el solvente se encuentra a su presión crítica; para CO₂, 73 bar y para propano 42,5 bar). También se requieren servicios auxiliares como el almacenamiento y la compresión del gas, que es costosa. Sin embargo, los extractores son pequeños debido al bajo tiempo de contacto requerido.

5.2.6.4. Estabilización/solidificación

La estabilización consiste en la reducción de movilidad del contaminante mediante la inducción de una reacción química entre el agente estabilizante y el contaminante, mientras que en el proceso de solidificación, el compuesto contaminante se fija o microencapsula en una matriz sólida. El objetivo de ambos métodos es generar un producto inertizado, minimizando la migración o lixiviación de los compuestos peligrosos a partir del material tratado.

Existen diversos tipos de procesos [31] [32]:

- **Cemento y cal:** se homogeneiza el cutting con una mezcla de cemento con cal y agua. La cal reacciona con el residuo formando silicato cálcico, que lo estabiliza y queda atrapado dentro de una estructura cristalina generada por la hidratación del cemento. Además de fijar los HC a la matriz sólida del cutting o suelo, como resultado del elevado pH del cemento, se puede utilizar para retener metales pesados asociados a los HC, que quedan inmovilizados en la estructura como hidróxidos insolubles (ver Figura 6 en Sección 5.2.6.1). Metales como plomo, cobre, zinc, estaño y cadmio se unen a la matriz por fijación química, mientras que el mercurio es retenido por microencapsulación física.
- **Asfalto emulsificado:** el residuo en estado semilíquido se mezcla con una emulsión de asfalto (gotas finas de asfalto dispersas en agua y estabilizado con agentes emulsificantes). Al mezclarlos, la emulsión se rompe, el agua se separa y se forma una matriz continua de asfalto alrededor del residuo orgánico.
- **Bituminización:** el residuo es incrustado en bitumen fundido y queda encapsulado cuando el bitumen se enfría, resultando en una mezcla homogénea.

Para la estabilización, se realizan previos ensayos de tratabilidad, con el fin de determinar el porcentaje de ligantes a agregar, ya que la viabilidad económica es muy sensible a la cantidad de ligante a adicionar. Estos ensayos buscan la cantidad efectiva (para minimizar el lixiviado del contaminante) justa y necesaria. También se hacen ensayos de compresión para comprobar la capacidad portante del sólido

final. La efectividad se verifica por medio de un test de lixiviado, en el cual se emplean ácidos para simular condiciones adversas de exposición del material tratado y así confirmar que el residuo contaminante no se desprende de la matriz sólida, resultando inertizado y dejando de ser entonces un residuo peligroso.

Luego de la estabilización o solidificación, hay que disponer o reutilizar el material inertizado resultante, por ejemplo con una capa de arcilla encima (la cual tiene baja permeabilidad) y sobre eso, suelo natural con cobertura vegetal.

Con los ensayos apropiados (permeabilidad, lixiviados, capacidad portante, etc.) también se podría dar reuso, como material de impermeabilización de repositorios, impermeabilización de contenciones secundarias de tanques, cama de caños en cañerías de conducción, etc.

La empresa BFU Gruppe [33] estabiliza los suelos contaminados mezclándolos con cal y cemento y le da varios usos al producto final. Ha realizado pruebas piloto en Perú y en Mendoza para:

- Construcción de muros de contención y bases para tanques
- Construcción de caminos para tránsito pesado
- Fabricación de un producto de revestimiento

5.2.7. Disposición final

Ya se han mencionado los posibles usos o disposición para el material estabilizado/inertizado.

El producto final es el remanente de roca triturada con menos del 1% de hidrocarburo. Para estos casos, los posibles usos para el sólido tratado pueden ser:

- Construcción de locaciones de pozos nuevos [34]. Se deben realizar ensayos de integridad (técnicas indirectas para detectar posibles anomalías en las cimentaciones) de la roca final tratada para evaluar la posibilidad de utilizar los recortes como material de relleno para construcción de locaciones.
- Relleno de canteras
- Relleno de pavimentos. Mezclado con cemento se podrá usar para rellenar sectores pavimentados, como playones de estacionamiento o almacenamiento. Debe lograrse la humedad suficiente del sólido para lograr la compactación correcta, según lo requieren los ensayos estándar de ASTM (Asociación Americana para Testeo de Materiales).
- Construcción de ladrillos
- Mezclado con bentonita, se puede utilizar para impermeabilización de repositorios.
- Mezclado con cemento y bentonita, se podría usar para impermeabilización de contenciones secundarias de tanques.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta todo lo expuesto en la sección anterior, se concluye que:

- El suelo tratado tendrá uso industrial ya que se reutilizará dentro del yacimiento.
- Los métodos de tratamiento se concentran en la reducción de la concentración de HC, ya que ningún metal pesado supera la concentración máxima permitida para suelo industrial (Sección 5.1.2.2).

- Se puede definir prima facie que la atenuación natural queda descartada como alternativa de tratamiento para la muestra de cutting en cuestión, debido a su alta concentración de hidrocarburos.

A continuación se discuten los pros y contras de las distintas tecnologías evaluadas para concluir cuales se consideran las más aplicables al cutting base oil.

La tabla a continuación (Tabla 9) resume los parámetros fundamentales de cada tratamiento. La misma tiene como objetivo definir la aplicabilidad de cada uno al residuo en cuestión y realizar una primera selección del / de los tratamientos más adecuados.

Algunas comparativas entre tratamientos se han tomado de las Prácticas de Diseño de Exxon como referencia [34] y de la tabla publicada por la Mesa Redonda Federal de Tecnologías de Remediación [21]. El tratamiento del cutting es un proceso “ex - situ”, es decir que se trata fuera del lugar donde fue generado.

Tabla 9. Características principales de cada tratamiento para analizar la aplicabilidad de cada uno al residuo.

Variable	Tratamientos térmicos		Tratamientos biológicos				Tratamientos físico-químicos			
	Desorción térmica/termo-mecánica	Incineración	Biopilas - Bioventeo	Biopilas - con volteos	Landfarming	Fitoremediación	Lavado	Oxidación química	Extracción (son solventes o fluidos supercríticos)	Estabilización / Solidificación
Contaminante	HC volátiles y semivolátiles incluyendo HAP	Por su alto costo y permisos legales, se utiliza cuando no se puede tratar el residuo de otra manera. Incluyendo PCBs y dioxinas.	Hidrocarburos livianos y medios	Hidrocarburos livianos y medios	Hidrocarburos livianos y medios	Metales, VOCs, hidrocarburos livianos a medios	Metales e hidrocarburos livianos y medios.	Metales, hidrocarburos (efectividad limitada demostrada a escala piloto).	Metales, hidrocarburos semivolátiles livianos	Metales pesados y compuestos orgánicos
Tipo de suelo que se podría tratar	Grueso / bajo contenido de arcilla	Grueso, mediano y fino / bajo contenido de arcilla	Alta permeabilidad. Suelos poco permeables pueden requerir elementos para aumentar la porosidad y el soporte estructural (por ejemplo virutas de madera).	Bajo contenido de arcilla. Suelos poco permeables pueden requerir elementos para aumentar la porosidad y el soporte estructural (por ejemplo virutas de madera).	Homogéneo, con alto contenido húmico, medianamente permeable	Homogéneo, con alto contenido húmico, medianamente permeable.	Admite suelos con alto contenido de arcilla	N/A	Bajo contenido de arcilla.	Sin preferencias, las características deseadas se ajustan mediante aditivos químicos
Contenido de humedad	Medio (10 - 25%)	Medio (10 - 25%)	Medio (15 - 25%)	Medio (15 - 25%)	Medio (15 - 25%)	N/A	N/A	N/A	N/A	-
Eficiencia de remoción de HC / Concentración de HTP lograda	Alta eficiencia (95-99,9%) / HTP final < 1 %	> 99,99%	Alta eficiencia para VOCs / Mediana a baja eficiencia para hidrocarburos pesados.	HTP final: 0,1% a 2% (eficiencias más bajas para HC pesados)	HTP final: 0,1% a 2%	HTP final: 0,5% a 2%	HTP final: 0,5% a 2,25%	Muy alta eficiencia (99,99%)	80% - 99%. Mayor eficiencia utilizando fluido supercrítico para extraer los hidrocarburos / HTP final < 1 %	N/A
Estado de la tecnología	Probado. Tecnología disponible en el mercado.	Probado. Tecnología disponible en el mercado.	Tecnología disponible en el mercado.	Desarrollada y probada.	Desarrollada y probada en instalaciones específicas, no in situ.	Desarrollada y probada.	Tecnología disponible en el mercado para metales e hidrocarburos livianos.	Desarrollada y probada.	Desarrollada y probada. No muy difundida.	Tecnología disponible en el mercado.

Tabla 9. Características principales de cada tratamiento para analizar la aplicabilidad de cada uno al residuo (continuación).

Variable	Tratamientos térmicos		Tratamientos biológicos				Tratamientos físico-químicos			
	Desorción térmica	Incineración	Biopilas - Bioventeo	Biopilas - con volteos	Landfarming	Fitoremediación	Lavado	Oxidación química	Extracción (son solventes o fluidos supercríticos)	Estabilización / Solidificación
Tiempo	Corto (típicamente 20 minutos de tiempo de residencia en horno rotativo)	Corto (típicamente entre minutos y una hora de tiempo de residencia en horno rotativo)	Meses a años	Meses a 2 años	Meses a varios años	Muy alto, años.	Depende de la cantidad de módulos en paralelo que se utilicen.	Hasta un año	Medio	Corto
Clima del sitio	N/A	N/A	Temperaturas cálidas (10°C-45°C).	Temperaturas cálidas (10°C-45°C).	Temperatura ambiente entre 20°C y 45°C	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Otros	-	-	-	-	pH del suelo: neutro	-	-	Se requieren altas cantidades de oxidante.	-	-

Cabe señalar que todos los tratamientos reducen su eficiencia o alargan los tiempos para suelos arcillosos, como los de la muestra a tratar en este trabajo. Por este motivo, es un parámetro que no se tendrá en cuenta en la comparación de los métodos de tratamiento. El único método que es más adecuado para este tipo de suelos es el lavado porque la trituración del sólido dentro del equipo contribuye a la separación física de la fase orgánica del sólido con fuerzas cohesivas elevadas.

La fitocorrección es eficaz para bajo contenido de hidrocarburo, por lo cual podrá ser implementado como tratamiento secundario o de pulido final. Para las concentraciones de HC que contiene la muestra, la remediación tomaría demasiado tiempo con este método.

La estabilización y solidificación se descarta como tratamiento principal debido al alto volumen de residuo a tratar y porque las concentraciones totales de los compuestos de interés en el material tratado se reducen muy poco, aunque disminuye su disponibilidad para migrar. Se podrá considerar implementar como un tratamiento secundario para reuso del producto final tratado.

Los costos operativos y de capital para cada alternativa (agrupadas por tipo) se comparan en las tres tablas siguientes (Tabla 10, Tabla 11 y Tabla 12), según lo expuesto hasta aquí.

Tabla 10. Comparativa de factores a considerar en los costos operativos y de capital para los posibles tratamientos térmicos.

		Desorción térmica	Desorción termo-mecánica	Incineración
Costos operativos	Fuente de calor	Combustible	Motor para rotación a alta velocidad (eléctrico o a gas)	Combustible
		Motor para compresor del aire para combustión		Motor para compresor del aire para combustión
	Fluido calefactor	Aceite térmico /agua (vapor)		-
	Movimiento	Motor eléctrico para rotación a baja velocidad		Motor eléctrico para rotación a baja velocidad
	Generación de vacío dentro del sistema (opcional)	Motor del eyector de vapores	Motor del eyector de vapores	-
	Condensación de vapores	Sistema de condensación (motor para aerocondensador)	Sistema de condensación (motor para aerocondensador)	-
	Temperatura	Temperaturas bajas/medias (400°C-600°C)	Temperaturas bajas/medias (400°C-600°C)	Muy altas (alrededor de 900°C)
	Bombeo de agua	Motor eléctrico para bombeo de agua a PTA y bombeo de agua para enfriar salida de desorbedor	Motor eléctrico para bombeo de agua a PTA y bombeo de agua para enfriar salida de desorbedor	-
	Bombeo de HC recuperado	Motor eléctrico para bombeo	Motor eléctrico para bombeo	-
Costos de capital	Equipos	Horno rotativo	Equipo rotativo	Horno rotativo (material especial para altas temperaturas)
		Compresor de aire	-	Compresor de aire
		Eyector de vapores	Eyector de vapores	
		Bombas	Bombas	
		Aerocondensador de HC/agua	Aerocondensador de HC/agua	
		Separadores	Separadores	
		Tratamiento de gas de salida (scrubber, filtros, ciclón)	Tratamiento de gas de salida (scrubber, filtros, ciclón)	

Para la desorción térmica, en términos generales, se utiliza combustible ya sea para calentar indirectamente el residuo a través de la pared del horno, o para calentar un fluido como vapor o aceite térmico que a la vez calienta el residuo. Cabe aclarar que el tratamiento del **residuo tipo** se realiza en instalaciones del upstream de la industria del petróleo y gas, donde el suministro de gas probablemente sea de fácil acceso, incidiendo positivamente en los costos.

Para la desorción termo-mecánica, el motor que hace girar los martillos que generan la fricción y el aumento de temperatura del material a tratar puede ser

eléctrico o a gas. En general en las operaciones de upstream de producción de gas y petróleo suele haber gas o también generación propia de energía eléctrica, abaratando el costo operativo de este tratamiento.

Se observa que la incineración consume mucho más combustible que la desorción térmica ya que requiere mayores temperaturas de calentamiento.

Para ambos sistemas de desorción, se condensan los vapores generados mediante un aerocondensador (equipo enfriado por aire ambiente mediante ventiladores), para lo cual se consume energía eléctrica en los motores. El agua producida por lo general se envía a la PTA, o a reinyección de pozos, para lo cual se requiere de bombeo. Parte de esa corriente se utiliza para enfriar el cutting caliente a la salida del desorbedor.

Tabla 11. Comparativa de costos operativos y de capital para los posibles tratamientos biológicos.

		Biopilas - con volteo	Landfarming
Costos operativos	Riego	Motor eléctrico para bomba de agua	Motor eléctrico para bomba de agua
	Suministro de aire	Motor eléctrico para extractores (bioventeo)	-
	Mantenimiento	Maquinaria para volteo de pilas (volteo) o cañerías de inyección/extracción (bioventeo)	Operación de tractor y arado
	Microorganismos / suelo	Bioaumentación de bacterias indígenas	Bioaumentación de bacterias indígenas / suelo agrario para incorporar y arar
Costos de capital	Equipos	Centrífuga (para pretratamiento)	
		Bomba	Bomba
		Geomembranas	Geomembranas
		Cañerías ranuradas y extractores (bioventeo)	

La centrífuga para deshidratación podría ser necesaria si el contenido de humedad es muy elevado (mayor a 25%), ya que la biopila necesita una humedad menor a 25% para poder construirse.

Tabla 12. Comparativa de factores a considerar en costos operativos y de capital para los posibles tratamientos físico-químicos.

		Lavado	Oxidación química	Extracción con solventes orgánicos	Extracción con fluidos supercríticos
Costos operativos	Mezclado	Motor eléctrico para lavado y trituración	Motor eléctrico para agitador	Motor eléctrico para agitador	Motor eléctrico para agitador
	Consumo de sustancias químicas	Agente surfactante y otros	Agente oxidante	Solvente orgánico (solo para reposición por pérdidas en el ciclo cerrado)	CO ₂ o propano/butano (solo para reposición por pérdidas en el ciclo cerrado)
	Calentamiento	Combustible para calentador de agua			
	Separación del HC	En PTA del yacimiento (fuera de alcance)	-	Combustible para calentar aceite térmico o vapor de rebullidor de columna de destilación	Combustible para calentar aceite térmico o vapor de rebullidor de columna de destilación
	Compresión	-	-	-	Motor eléctrico para compresión hasta presión crítica
	Bombeo de agua	Motor eléctrico para bombeo de agua con surfactante a la entrada	-	Motor eléctrico para bombeo	Motor eléctrico para bombeo
	Bombeo de HC	Motor eléctrico para bombeo de agua + HC a PTA	-	Motor eléctrico para bombeo	Motor eléctrico para bombeo
Costos de capital	Equipos	Equipo de lavado con trituración	Recipiente para oxidación	Recipientes para extracción	Recipientes para extracción
		Calentador de agua			Tanque de gran espesor para fluido a presión
					Compresor de gas
				Columna de destilación	Columna de destilación
				Rebullidor	Rebullidor
		Bombas		Bombas	Bombas

Cabe aclarar que, para la oxidación química, el consumo de oxidantes es alto y continuo mientras que, en la extracción, el solvente o fluido supercrítico es una

carga que recorrerá el circuito infinitas veces y solamente se repone por pérdidas en el sistema, por lo cual el consumo es muy bajo.

En cuanto a la separación del HC del solvente o fluido supercrítico, la extracción utiliza una columna de destilación con un rebullidor. Este equipo requiere un consumo continuo de vapor o de un aceite térmico para lograr la destilación. La columna de destilación y el compresor (en la extracción con fluidos supercríticos) incrementan enormemente los costos de capital, haciéndolo inviable para el presente caso de estudio. Se observa también que el proceso de extracción con solventes presenta una planta muy compleja, y por lo tanto será más complicado que una empresa adopte este tipo de tratamiento para sus recortes de perforación.

En el proceso de lavado de suelos, la separación del HC se realiza en la planta de tratamiento de agua (“PTA”) del yacimiento, por lo que no presenta ningún costo extra excepto el de bombeo.

Habiendo desarrollado los métodos de tratamiento en forma general hasta el momento, a continuación se avanza sobre la aplicación al caso concreto de la *muestra tipo* evaluada en este trabajo.

La Tabla 13 compara (en forma relativa entre los métodos) varios factores relacionados con los tratamientos primarios para remoción de hidrocarburos, focalizando en la *muestra tipo* de cutting y el sitio de aplicación analizado en la presente tesis.

Tabla 13. Comparativa de diversas variables para todos los tratamientos a evaluar.

Tratamientos Variable	Tratamientos térmicos			Tratamientos biológicos		Tratamientos físico-químicos			
	Desorción térmica (indirecta)	Desorción termo-mecánica	Incineración	Biopilas	Landfarming	Lavado	Oxidación química	Extracción con solventes orgánicos	Extracción con fluidos supercríticos
Costo de capital	Moderado/Alto	Moderado	Muy alto	Bajo	Moderado	Moderado	Bajo	Alto	Muy alto
Costo de operación y mantenimiento	Moderado/Alto	Moderado	Alto	Bajo	Moderado	Bajo	Moderado	Alto	Muy alto
Mano de obra	Moderada	Moderada	Moderada	Baja	Baja	Baja	Moderada	Moderada	Moderada
Automatismo SI/NO	SI	SI	SI	NO	NO	SI	SI	SI	SI
Uso de agua	Bajo (enfriamiento del cutting caliente a la salida del desorbedor)	Bajo (enfriamiento del cutting caliente a la salida del desorbedor)	Bajo (enfriamiento del cutting caliente a la salida del desorbedor)	Moderado (riego)	Moderado (riego)	Muy alto (aunque se recircula)	Alto	Bajo	Bajo
Emisiones gaseosas/líquidas	Gaseosas: Moderadas	Gaseosas: Muy bajas	Gaseosas: Alta	Gaseosas: Bajas (evaporación)	Gaseosas: Bajas (evaporación) / Líquidas: posibles lixiviados	Agua de lavado separada y tratada	Agua producida por la reacción química	-	-
Área requerida en planta	Baja	Baja	Baja	Moderada/Alta	Muy alta	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada/Alta
Operación Continua / Intermitente	Intermitente	Intermitente	Intermitente	Continua	Continua	Intermitente	Intermitente	Intermitente	Intermitente
Seguridad de la tecnología (ambientes explosivos/productos inflamables/tecnología que presenta riesgos para la salud humana)	Moderada/Alta	Alta	Moderada	Muy alta	Muy alta	Alta	Moderada	Alta	Moderada/Alta
Facilidad de conseguir aprobación del Ministerio de Ambiente. Ref. [36]	Moderada	Moderada	Baja	Alta	Moderada	Alta	Moderada/Baja	Moderada	Moderada/Baja
Volumen final respecto del inicial	Igual	Igual	Igual	Igual o mayor si hay material de compostaje	Igual o mayor si hay material de compostaje	Menor	Menor	Menor	Menor

7. CONCLUSIONES

Según la comparativa de metodologías de tratamiento a aplicar a la *muestra tipo* del caso en evaluación realizada en la sección anterior, se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

- La incineración es demasiado costosa tanto en términos de capital como operativos, para el tipo de residuo a tratar, ya que contiene HTP adsorbidos y no otro tipo de compuestos que merezcan la inversión de un tratamiento tan destructivo. Además, debe considerarse un sistema de supresión de vapores de Mercurio en varias cuencas hidrocarburíferas argentinas, donde el crudo suele presentar mercurio asociado.
- Comparando la desorción térmica indirecta con la desorción termo-mecánica, el costo de la primera es más elevado. El detalle se observa en la Tabla 10. La operación con el equipo de desorción termo-mecánica es más segura porque no es un equipo sometido a fuego, por lo cual tampoco requiere de un sistema de seguridad tan robusto como la desorción térmica.
- El landfarming es el tratamiento más económico. Sin embargo, requiere de instalaciones fijas de un tratador autorizado y un control permanente para asegurarse que no lixivien los hidrocarburos hacia las napas, además de requerirse agua para regarlo, en un clima seco donde el recurso agua es escaso. Además, el área requerida en planta y la cobertura de geomembrana que debe utilizarse como impermeabilización inferior son elevadas para las cantidades de residuo a tratar. El suelo debe estar cubierto para que no sea erosionado por los fuertes vientos, lo cual es

viable para la biopila pero no para el landfarming. También, los tiempos de tratamientos son muy largos para los volúmenes generados, más aún teniendo en cuenta el pico de caudal de 21,9 ton/h esperados para el 2019. Por otro lado, la temperatura no se conserva como en las biopilas y por eso tendría buena eficiencia solo en los meses de primavera y verano. También el tratamiento con biopilas es más rápido que con landfarming.

- La biopila es el tratamiento más económico luego del landfarming. Se requiere menor área que en el landfarming y se puede tener mejor control de las variables clave, como la temperatura, concentración de oxígeno y de nutrientes en la pila, humedad, etc.
- Las desventajas de la oxidación química son el alto consumo de agua y químicos, el uso de sustancias que requieren una manipulación apropiada, lo cual a su vez hace más dificultosa la aprobación por la autoridad de aplicación.
- La extracción con fluidos supercríticos es demasiado costosa tanto en la inversión como en la operación.
- La extracción con solventes orgánicos tiene un costo algo menor pero aún muy elevado. Las desventajas comparativas son el tiempo de tratamiento (es mayor que la desorción térmica) y el uso de solventes, que complica la aprobación de la tecnología por la autoridad de aplicación ambiental.
- El proceso de lavado de suelos presenta un moderado costo de capital y de operación y además se adapta a cambios en las concentraciones de HC de alimentación. Es una tecnología sencilla de aplicar; se puede utilizar

el agua proveniente de la planta de tratamiento del yacimiento y el agua contaminada se puede retornar hacia la misma planta para ser tratada, dependiendo los surfactantes o reactivos utilizados.

- Luego de tratar el cutting, si el remanente de HTP aún es mayor al 1%, la fitoremediación podría ser el pulido final.

7.1. Alternativas de tratamiento seleccionadas

En base a los resultados analíticos de la *muestra tipo* y análisis de tecnologías aplicables evaluadas, las tecnologías o trenes de tecnologías seleccionadas para el caso considerado en esta tesis son las siguientes:

7.1.1. Desorción termo-mecánica

La Figura 8 muestra el esquema final para la desorción termo-mecánica en caso de que se aplicara a la *muestra tipo* de cutting del presente trabajo. Básicamente consiste en tres áreas de tratamiento: tratamiento del sólido, control de emisiones gaseosas y tratamiento del condensado.

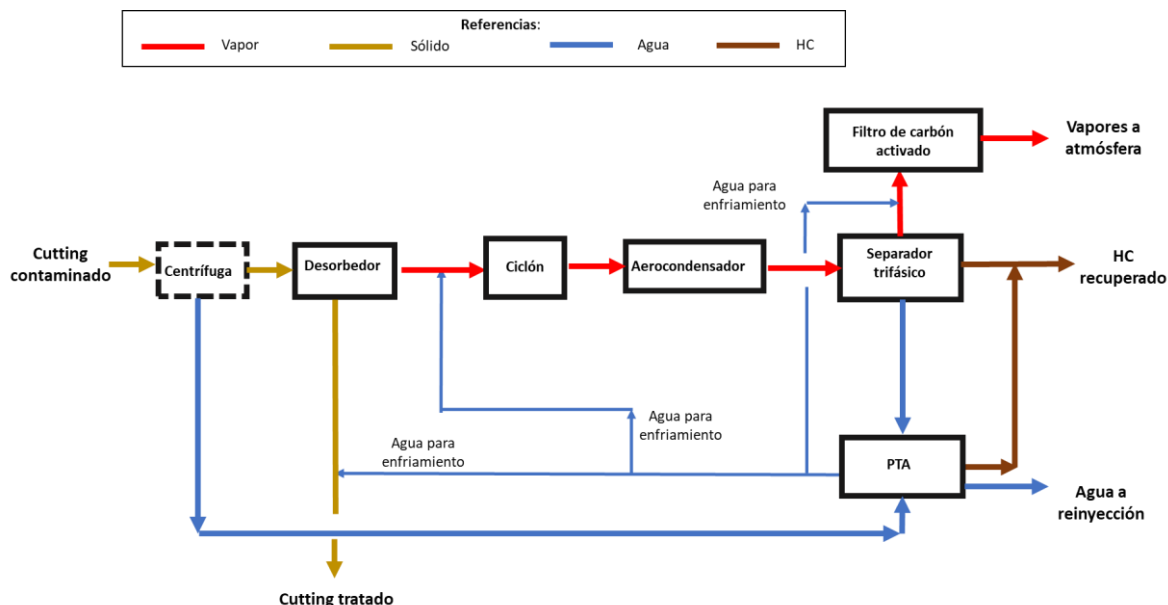


Figura 8. Esquema de la desorción termo-mecánica aplicada a la muestra de cutting [21][37].

Para los picos de contenido de humedad en los recortes (según la caracterización química, Tabla 5, el porcentaje máximo de humedad en la muestra global es del 47,3%), podría ser necesario que el cutting se pre-trate en un separador centrífugo vertical, para eliminar parte del agua antes de ingresar al desorbedor. El agua que se extrae se envía al tratamiento de agua de la locación.

El cutting contaminado con HC ingresa en el desorbedor termo-mecánico, de donde sale el sólido con menos de 1% de hidrocarburo. Los vapores generados pasan por un ciclón que elimina las partículas que se arrastran con el gas. El vapor de agua e hidrocarburo se condensa en un aerocondensador (equipo enfriado por aire ambiente mediante ventiladores), luego el separador trifásico separa los gases del agua y del hidrocarburo. El agua se envía a la PTA, o a reinyección en pozos sumideros. De otra forma, si no se contara con una planta de tratamiento de agua, se podrá evaluar colocar un filtro de arena para remover las partículas sólidas de la corriente, las cuales se recirculan al desorbedor y a continuación un filtro de carbón

activado, que reduce la concentración de HC en la corriente de agua. El carbón activado debe disponerse en lugar seguro, usualmente se incinera.

Parte del agua tratada se utiliza en forma de aerosol para enfriar el cutting tratado al salir del desorbedor, ya que la temperatura es elevada y hay riesgo de formación de polvo. También parte del agua se utiliza para enfriar la corriente gaseosa que sale del equipo, para reducir la carga térmica del condensador. El tratamiento de los gases generados (previo enfriamiento) se realiza en dos filtros de carbón activado conectados en serie, que remueven hidrocarburos que hayan quedado en bajas concentraciones y el mercurio que se ha evaporado. Aunque la normativa vigente no regula el valor de concentración de mercurio en el aire (ver Tabla 6) y el cutting contiene apenas 0,8 ppm, su punto de ebullición es similar o menor al de la cámara del desorbedor (Tabla 7), por lo cual el mercurio se volatiliza. El filtro de carbón activado reduce la concentración de mercurio en la corriente de vapor. Es una etapa de pulido final del gas antes de liberarlo a la atmósfera. Los vapores no serán ácidos ni clorados, ya que el cutting no contiene estos componentes; por este motivo no se requiere otro tratamiento adicional para el gas que se libera a la atmósfera.

El desorbedor cuenta con un PLC (controlador lógico programable) de donde se controla principalmente: la presión en el equipo, la presión diferencial entre entrada y salida del equipo (para detectar taponamientos por ensuciamiento), la temperatura de salida de los sólidos y caudal de salida de hidrocarburo y de agua. También cuenta con un sistema de seguridad, que incluye cortes de emergencia por alta presión, alta temperatura, trabas mecánicas en los equipos de movimiento de sólidos, etc.

Si la concentración de HTP de entrada se encuentra en el extremo superior del rango, es decir cercano al máximo de 8,1% (ver Tabla 5), podría resultar poco económico realizar todo el tratamiento en el desorbedor hasta lograr el 1% de HTP. Esto se debe a que el consumo de combustible podría ser demasiado alto, debido a los largos tiempos de residencia en el equipo. En este caso es posible hacer un tren de tratamiento con biopilas, una vez que el desorbedor haya logrado una concentración de 2-3% por ejemplo. En este punto el cutting se retira del equipo y se arman las biopilas.

7.1.2. Lavado de suelos

La Figura 9 muestra el esquema final para el lavado, en caso de que se aplicara a la muestra de cutting del presente trabajo.

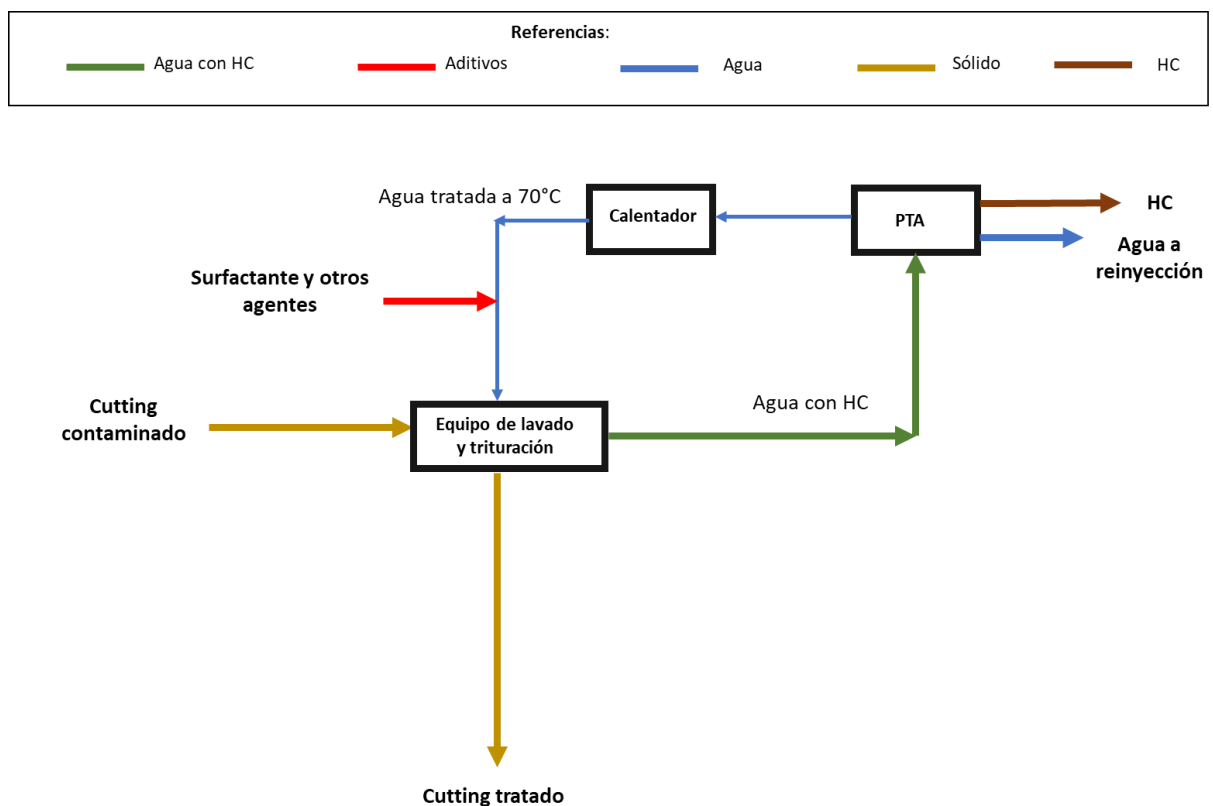


Figura 9. Esquema del sistema de lavado aplicado a la muestra de cutting.

El agua caliente con surfactante ingresa al equipo de lavado, donde se mezcla y se agita junto con el cutting contaminado. El HC y el agua se remueven del equipo; la separación del HC del agua y del surfactante se puede realizar en la planta de tratamiento de agua del yacimiento (PTA). La corriente de agua con HC ingresa en el tanque “skimmer” de la PTA, donde flota y se barre periódicamente, separando el HC junto con el crudo del resto de la planta. Por otro lado, el consumo de agua puede provenir netamente de la misma planta de tratamiento de agua; el agua de salida de la PTA usualmente se inyecta en pozos sumideros, por lo que parte sería redireccionada hacia el equipo de lavado para el tratamiento del cutting, previo paso por el calentador. Este equipo consume combustible, por ejemplo gas natural, y por lo tanto el PLC del equipo posee alarmas y paradas de emergencia por alta presión y de alta temperatura. La temperatura de salida del agua está regulada en alrededor 70°C, para incrementar la eficiencia en el lavado del cutting. Podría ser necesario el agregado de algún otro agente para mejorar la eficiencia del proceso. Esto deberá determinarse mediante un ensayo piloto.

Si la concentración de HTP de entrada se encuentra en el extremo superior del rango, es decir cercano al máximo de 8,1%, podría resultar poco económico realizar todo el tratamiento con lavado de suelos, hasta lograr el 1% de HTP. Esto se debe a que podría ser necesario más de un ciclo de lavado, y el consumo de potencia podría ser demasiado costoso. En este caso es posible hacer un tren de tratamiento con biopilas, una vez que el equipo de lavado haya logrado una concentración de 2-3% por ejemplo. En este punto el cutting se retira del equipo y se arman las biopilas.

7.1.3. Biopilas

La Figura 10 muestra esquemáticamente el método de biopilas, en caso de que se aplicara a la muestra de cutting del presente trabajo.

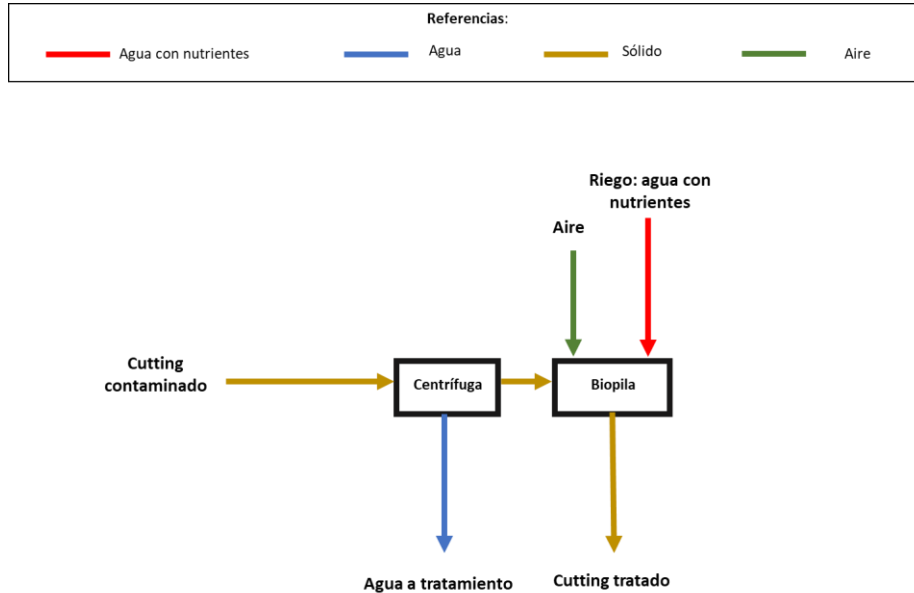


Figura 10. Esquema del sistema de biopilas aplicado a la muestra de cutting.

Para lograr la aireación y el consiguiente aporte de oxígeno que activa las bacterias aeróbicas indígenas, se realizan volteos o bien se utilizan sopladores o extractores para inyectar el aire a través de las cañerías ranuradas y la pila se riega con nutrientes (nitrógeno, fósforo y potasio). Se deben realizar bioensayos de tratabilidad junto con pruebas piloto en campo para determinar el tiempo entre volteos o dimensionar el insuflado de aire forzado, las concentraciones de nutrientes (estequiometría de las concentraciones) y la necesidad eventual de agregar bacterias autóctonas por medio de bioaumentación.

La pila debe contar con una geomembrana inferior y un sistema de recolección de lixiviados.

En cuanto al pretratamiento, es necesario realizar una centrifugación previa a la construcción de las biopilas, debido a que el contenido de humedad del cutting

puede ser elevado (hasta 47,3% según la Tabla 5). Otra opción sería agregarle yeso para que absorba la humedad, pero en este caso, dado el volumen a tratar, la centrífuga es más apropiada. El agua que se extrae se envía al tratamiento de agua de la locación. También, al ser un cutting bastante arcilloso tal como se expuso en la Sección 5.1.2.3, se agregará a la pila algún material para aumentar la porosidad con el fin de que la aireación sea más efectiva. Este material puede ser pedazos de cortezas de árbol, virutas de madera o grava [29].

La biopila se utilizaría como único tratamiento solo cuando la concentración de HTP de entrada se encuentre en los valores del extremo inferior del rango informado en la Tabla 5 (es decir, entre 1,6% y hasta 5%) ya que 5% es el valor máximo de HTP inicial que admiten los microorganismos. Cuando las mediciones de HTP que se realizan periódicamente en la biopila presenten una concentración constante y menor o cercana a 1%, se lo considera tratado.

7.2. Disposición final

En cuanto a la disposición final del cutting tratado, ésta podría ser:

- Esparciéndolo en caminos dentro del yacimiento
- Solidificándolo en una matriz de cal y cemento si el contenido de HTP es aun superior al 1%, evitando el segundo tratamiento del tren. El producto sólido se podrá emplear en bases de tanques, muros de contención o para pavimentos en el yacimiento.
- Disposición como relleno de canteras para recomposición paisajística; se lo puede cubrir con suelo tratado por biopilas o suelo de destape de locaciones, para aportar una capa revegetable.

7.3. Estudios complementarios

Como estudios posteriores que complementen a esta tesis, deberían hacerse pruebas piloto para ratificar que el tren de tratamiento elegido funcione correctamente para la muestra en estudio, es decir que efectivamente se obtenga un sólido con una concentración de HC menor al 1%.

Otros factores por determinar en detalle son:

Para desorción térmica y termo-mecánica:

- temperatura y tiempo de residencia en el desorbedor

Para lavado de suelos:

- cantidad y tipo de surfactante necesario para lavar,
- temperatura óptima del agua
- tipo de surfactante a utilizar
- sería conveniente contar con la distribución de partículas para informar al proveedor del equipo de lavado y trituración.

Para biopilas:

- bioensayos de tratabilidad, para determinar todo lo mencionado en el punto 5.2.3.
- cantidades de nutrientes
- cantidad de agua de riego
- tiempo entre volteos o diseño de cañerías de insuflado de aire y nutrientes

Se deberá evaluar la factibilidad económica de cada tratamiento con mayor profundidad y teniendo en cuenta el factor del negocio de la empresa para cada caso particular.

Para todos los tratamientos seleccionados, es conveniente contactar proveedores para un mayor detalle del costo, espacio requerido en planta, cantidades de consumibles y demás.

8. REFERENCIAS

- [1] Luis Rabanaque. Fluidos de perforación. Ingeniería de perforación de pozos petrolíferos. IGPUA, Buenos Aires, 2004, p. 1-15.
- [2] Argentina. Ley de Residuos Peligrosos 24.051/1991. *Boletín Oficial del Estado*, 17 de Enero de 1992, p. 16 y 21.
- [3] Instituto Argentino del Petróleo y del Gas. Estadísticas de petróleo y gas. Buenos Aires, 2013, p.12.
- [4] Academia Nacional de Ingeniería. Instituto de Energía. Requerimientos para el desarrollo del reservorio de vaca muerta. Buenos Aires, 2014, p.19-21.
- [5] Diario EnerNews (Sección Provinciales). *Mendoza: Recortes de perforación deben tener tratamiento*. Buenos Aires, 14 de Noviembre de 2010. Disponible en <http://www.enernews.com>. [Consulta: 25/07/2015].
- [6] María Graciela Pozzo Ardizzi. Diseño y ejecución de un plan de biotratamiento para residuos (cortes) de perforación de la actividad petrolera por la metodología de biodegradación con bioaumentación. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Porto Alegre, 2000, p- 1-22.
- [7] Subsecretaría de Ecología, Gobierno de La Pampa. *Ecología busca optimizar los residuos de perforación*. La Pampa. Disponible en <http://www.ecologialapampa.gov.ar>. [Consulta: 02/08/2015].
- [8] Tecoil. Buenos Aires y Tierra del Fuego, 2014. Disponible en www.tecoil.com.ar. [Consulta: 02/08/2015].
- [9] Diario LMNeuquén (Suplemento Economía y Petróleo). *Residuos petroleros: un negocio de pocos jugadores*. Neuquén, 5 de Noviembre de 2014. Disponible en <http://www.lmneuquen.com.ar>. [Consulta: 25/07/2015].
- [10] Observatorio Petrolero Sur. Impactos socio-ambientales de la industria hidrocarburífera. Hacia la soberanía energética. *El negocio de los no convencionales y los especialistas en remediación*. Buenos Aires, 14 de Abril de 2014. Disponible en <http://www.opsur.org.ar>. [Consulta: 26/07/2015].
- [11] EcoChem. San Luis, 2014. Disponible en <http://www.ecochemsa.com>. [Consulta: 02/08/2015].
- [12] Chang Baldeón. *Implementación de un sistema de biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos para una empresa de reacondicionamiento de pozos petroleros*. Universidad Internacional SEK. Facultad de Ciencias Ambientales. Ecuador, Septiembre 2007. Disponible en <http://repositorio.uisek.edu.ec>. Consulta: [Consulta: 26/07/2015].

- [13] M-I Swaco. A Schlumberger Company. 2015. Disponible en <http://www.slb.com>. Consulta: [Consulta: 26/07/2015].
- [14] Baker Hughes. Eco-centre Facilities Brochure. Waste management solutions. Inglaterra, 2010.
- [15] Cripps, Picken, Aabel, Andersen, Heyworth, Jakobsen, Kristiansen, Marken, Paulsen, Shaw, Annand, Jacobsen, Henriksen. Disposal of oil-based cuttings. Report RF-98/097. Rogaland Research. Noruega, 1998, p. 1-145.
- [16] GN Solids Control. 2015. Disponible en <http://www.gnsolidscontrol.com>. [Consulta: 26/07/2015].
- [17] Kosun. 2013. Disponible en <http://www.kosun.com>. [Consulta: 26/07/2015].
- [18] Organismo para la Protección del Medio Ambiente (E.E.U.U.). Desechos Sólidos y Respuesta en Situaciones de Emergencia. Guía del ciudadano: Técnicas de tratamiento innovadoras (Para suelos contaminados, fango residual, sedimentos y detritos). Estados Unidos, 1996, p.1-4.
- [19] Naval Facilities Engineering Service Center. Application guide for thermal desorption systems. California, Abril 1998.
- [20] Thermtech. Thermomechanical Cuttings Cleaner Brochure. Noruega, Enero 2010.
- [21] Environmental Protection Agency. Innovative site remediation technology. Volume 5: Thermal desorption. Estados Unidos, Septiembre 1997.
- [22] World Health Organization. Air Quality Guidelines - Second Edition. Chapter 9: Mercury. Copenhagen, Dinamarca, 2000.
- [23] The National Academies of Sciences, Engineering and Medicine. Emergency and Continuous Exposure Limits for Selected Airborne Contaminants Volume 1. Chapter: Mercury Vapor. Estados Unidos, 1984.
- [24] Federal Remediation Technologies Roundtable. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0, Estados Unidos, 1994.
- [25] Environmental Protection Agency. Guía del ciudadano: La extracción con solventes. Estados Unidos, Abril 1996.
- [26] Environmental Protection Agency. CF Systems Organic Extraction Process. New Bedford Harbor, MA. Applications Analysis Report. Ohio, August 1990.
- [27] Porex Filtration Group, 2017. Theoretical Solubility of Metal Hydroxides vs. pH. Disponible en: <http://www.porexfiltration.com>. [Consulta: 02/07/2017].

- [28] Westpro Machinery Inc. Attrition scrubbers brochure. 2015. Disponible en: <http://www.westpromachinery.com>. [Consulta: 21/05/2017].
- [29] Environmental Protection Agency. Innovative site remediation technology. Design and application. Bioremediation. Volume 1. Estados Unidos, Mayo 1998.
- [30] Environmental Protection Agency. Innovative site remediation technology. Soil Washing/Soil Flushing. Volume 3. Estados Unidos, Noviembre 1993.
- [31] Environmental Protection Agency. Innovative site remediation technology. Solidification/Stabilization, Volume 4. Estados Unidos, 1994.
- [32] H. G. Botasso, E. Fensel. Experiencia en la utilización de barros contaminados en bases y sub-bases de pavimentos de hormigón. UTN, La Plata.
- [33] BFU Gruppe, 1997. Disponible en: <http://www.bfu-int.de/>. Consulta:10/06/2017].
- [34] Utilización de recortes de perforación en la construcción de locaciones. Petrotecnia, Octubre 2013.
- [35] ExxonMobile. Section XX-B4. Guidelines for selecting soil remediation technology. Estados Unidos, Diciembre 2002.
- [36] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable. Presidencia de la Nación. Nómina de operadores de residuos industriales. Argentina, 21/06/2016.
- [37] Astec Inc. Thermal Remediation Systems Brochure. Estados Unidos, 2013.

9. ANEXO 1 – Figuras

Contaminante (`unidad)	Norma calidad de aire	Alerta	Alarma	Emergencia
CO (1) (ppm)	10 ppm - 8 hs. 50 ppm - 1 h.	15 ppm - 8 hs. 100 ppm - 1 h.	30 ppm - 8 hs. 120 ppm - 1 h.	50 ppm - 8 hs. 150 ppm - 1 h.
NO x (2) (ppm)	0,45 ppm - 1 h.	0,6 ppm - 1 h. 0,15 ppm - 24 hs.	1,2 ppm - 1 h. 0,3 ppm - 24 hs.	0,4 ppm - 24 hs
SO2 (3) (ppm)	0,03 ppm (70 ug/m3) (promedio mensual)	1 ppm - 1 h. 0,3 ppm - 8 hs.	5 ppm - 1 h.	10 ppm - 1 h.
O3 (y oxidantes en general) (4) (ppm)	0,10 ppm - 1 h.	0,15 ppm - 1 h.	0,25 ppm - 1 h.	0,40 ppm - 1 h.
Partículas en suspensión (mg/m3) (5)	150 ug/m3 (promedio mensual)	No aplicable	No aplicable	Idem
Partículas sedimentables (6) (mg/cm2 30 días)	1,0 mg/cm2 30 días	Idem	Idem	Idem

Figura 11. Niveles guía de calidad ambiental según el Anexo II de la Ley Nacional de contaminación atmosférica (20.284).

TABLA 10 - NIVELES GUIA DE CALIDAD DEL AIRE AMBIENTAL.

CONSTITUYENTE PELIGROSO	# C A S Y	CONCEN-TRAC ION (mg/m3)	PERIODO DE PROMEDIO (minutos)
ACETALDEHIDO	75-07-0	0.01	30
ACETATO DE VINILO	108-05-4	0.15	30
AMONIACO	7664-41-7	1.5	30
ANILINA	62-53-3	0.05	30
ARSENICO	7440-38-2	0.01	20
BENCENO	71-43-2	0.2	20
CADMIO	7440-43-9	0.01	30
CIANURO DE HIDROGENO	74-90-8	0.015	30
CICLOHEXANO	110-82-7	1.4	30
CLORO	7782-50-5	0.01	20
CLOROBENCENO	108-90-7	0.1	30
CLORURO DE HIDROGENO	7647-01-0	0.05	30
CRESOLES	1319-77-3	0.6	30
CROMO	7440-47-3	0.0015	30
DICLOROETANO (1,2-)	107-06-2	3	30
DI-ISOCIANATO DE TOLUENO	584-84-9	0.05	30

ESTIRENO	100-42-5	0.01	30
FENOL	108-95-2	0.01	20
FLUORUROS	16984-48-8	0.02	30
FORMALDEHIDO	50-00-0	0.035	30
HIDROCARB. AR. POLINUCLEARES		5	30
MANGANESO	7439-96-5	0.03	30
METIL PARATION	298-00-0	0.008	30
NAFTALENO	91-20-3	0.003	30
NIEBLA ACIDA (H2S04)	7664-93-9	0.006	30
OXIDOS DE NITROGENO		0.9	60
OZONO-OXIDANTES FOTOQUIMICOS		0.3	60
PLOMO	7439-92-1	0.002	30
SULFURO DE CARBONO	75-15-0	0.03	30
SULFURO DE HIDROGENO	7783-06-4	0.008	30
TETRACLORURO DE CARBONO	56-23-5	4	30
TOLUENO	108-88-3	0.6	30
TRICLOROETILENO	79-01-6	0.2	30
XILENOS	1330-20-7	0.2	30

Figura 12. Niveles guía de calidad ambiental según el Anexo II del Decreto 831/93 de la Ley Nacional de Residuos Peligrosos (24.051).

TABLE 3-2: TREATMENT TECHNOLOGIES SCREENING MATRIX																
Rating Codes ● Above Average ◐ Average ○ Below Average N/A - "Not Applicable" I/D - "Insufficient Data" ◊ - Level of Effectiveness highly dependent upon specific contaminant and its application	Development Status	Treatment Train	Relative Overall Cost & Performance					Availability	Nonhalogenated VOC's	Halogenated VOC's	Nonhalogenated SVOC's	Halogenated SVOC's	Fuels	Inorganics	Radionuclides	Explosives
			O&M	Capital	System Reliability & Maintainability	Relative Costs	Time									
Soil, Sediment, Bedrock, and Sludge																
3.1 In Situ Biological Treatment																
4.1 Bioventing	●	●	●	●	●	●	○	●	●	◊	●	○	●	○	◊	○
4.2 Enhanced Bioremediation	●	●	○	○	○	●	○	●	●	●	●	◊	●	◊	◊	●
4.3 Phytoremediation	●	●	●	●	○	●	○	●	●	●	○	◊	●	●	○	○
3.2 In Situ Physical/Chemical Treatment																
4.4 Chemical Oxidation	●	●	○	○	○	○	●	●	○	○	○	○	○	◊	○	○
4.5 Electrokinetic Separation	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○
4.6 Fracturing	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.7 Soil Flushing	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.8 Soil Vapor Extraction	●	○	○	○	○	○	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○
4.9 Solidification/Stabilization	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3.3 In Situ Thermal Treatment																
4.10 Thermal Treatment	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3.4 Ex Situ Biological Treatment (assuming excavation)																
4.11 Biopiles	●	●	●	●	●	●	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
4.12 Composting	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.13 Landfarming	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.14 Slurry Phase Biological Treatment	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3.5 Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming excavation)																
4.15 Chemical Extraction	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.16 Chemical Reduction /Oxidation	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.17 Dehalogenation	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.18 Separation	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.19 Soil Washing	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.20 Solidification/Stabilization	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3.6 Ex Situ Thermal Treatment (assuming excavation)																
4.21 Hot Gas Decontamination	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.22 Incineration	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.23 Open Burn/Open Detonation	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.24 Pyrolysis	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.25 Thermal Desorption	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3.7 Containment																
4.26 Landfill Cap	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4.27 Landfill Cap Enhancements/Alternatives	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3.8 Other Treatment																
4.28 Excavation, Retrieval, Off-Site Disposal	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Figura 13. Listado comparativo de diferentes tratamientos para sólidos o lodos [21].

Contaminant Groups	Effectiveness			
	Soil	Sludge	Sediments	Filter Cakes
Organic				
Halogenated Volatiles	■	■	▲	■
Halogenated Semivolatiles	■	■	▲	■
Nonhalogenated Volatiles	■	■	▲	■
Nonhalogenated Semivolatiles	■	■	▲	■
PCBs	■	■	■	▲
Pesticides	■	▲	▲	▲
Dioxins/Furans	▲	▲	▲	▲
Organic Cyanides	■	■	■	▲
Organic Corrosives	□	□	□	□
Inorganic				
Volatile Metals (mercury)	■	▲	■	▲
Volatile Metals (excluding mercury)	□	□	□	□
Nonvolatile Metals	□	□	□	□
Asbestos	□	□	□	□
Radioactive Materials	□	□	□	□
Inorganic Corrosives	□	□	□	□
Inorganic Cyanides	□	□	□	□
Reactive				
Oxidizers	□	□	□	□
Reducers	□	□	□	□

■ Demonstrated Effectiveness: Successful treatability test at some scale completed.
 ▲ Potential Effectiveness: Expert opinion that technology will work.
 □ No Expected Effectiveness: Expert opinion that technology will not work.

Figura 14. Efectividad de la desorción térmica en la remediación de diferentes grupos de compuestos [21].

	Average Feed Concentration (PPM)			Typical Percent Reduction
	<u>Refinery Sludge</u>	<u>Separator Sludge</u>	<u>Soil</u>	
Oil and Grease	32.2	5.68	10.5	93 to 98
Volatiles				
Benzene	370	23.8	--	99
Ethyl Benzene	<0.3	25.0	--	80 to 99
Toluene	390	13.4	--	99
Xylenes (Total)	1160	106.3	--	99
Semivolatiles				
Acenophthylene	714	--	95	91 to 99
Acenaphthene	1930	--	32	96 to 99
Anthracene	667	27.7	143	90 to 99
Benzo(A)pyrene	--	1.9	--	82
Bis(2-Ethylhexyl)phthalate	--	4.7	--	85
Chrysene	<35	6.4	--	93 to 97
Fluoranthene	889		34.0	94 to 98
Fluorene	--	13.9	--	97
Naphthalene	<35	41.5	--	97 to 99
Phenanthrene	1360	27.7	56.0	97 to 99
Pyrene	<35	6.9	38.0	90 to 95

Figura 15. Eficiencia de remoción de contaminantes mediante extracción con propano líquido en una prueba piloto [26].

10. ANEXO 2 – Presentación de la tesis

EVALUACIÓN DE DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA RECORTES DE PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS CON LODO BASE HIDROCARBURO EN ARGENTINA

Cohorte 2014

Autora: Paula Lucía Ismirlian

Tutor: Alfredo Wagner Manslau

Marzo 2018

Marco

En la perforación de pozos de petróleo se utilizan lodos

- base agua-bentonita
- base **hidrocarburo**



En general se utiliza en perforación de pozos NC

Presentan numerosas ventajas técnicas

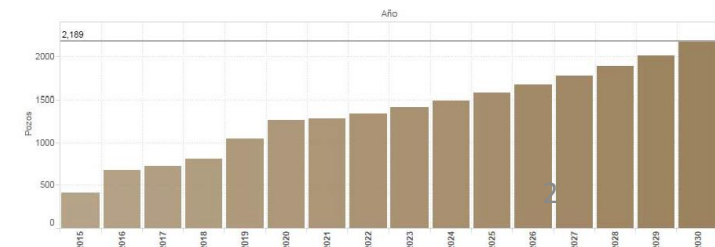
Pero traen aparejada la contaminación de los recortes

Residuo a tratar: “cutting base oil” → roca triturada por el trépano + lodo base

hidrocarburo que impregna la roca

Según estadísticas del IAPG y de la Academia Nacional de Ing.:

- Aumento de la cantidad de pozos perforados entre 2009 y 2013.
- Proyección creciente de cantidad de pozos perforados entre 2015 y 2030.



Marco (continuación)

Cutting base oil  entra en categoría de **residuo peligroso**

✓ Anexo I Ley Nacional de Residuos Peligrosos 24.051:

Y9: “Mezclas y emulsiones de desecho de aceite y agua o hidrocarburos y agua”.

✓ Anexo II Ley Nacional de Residuos Peligrosos 24.051:

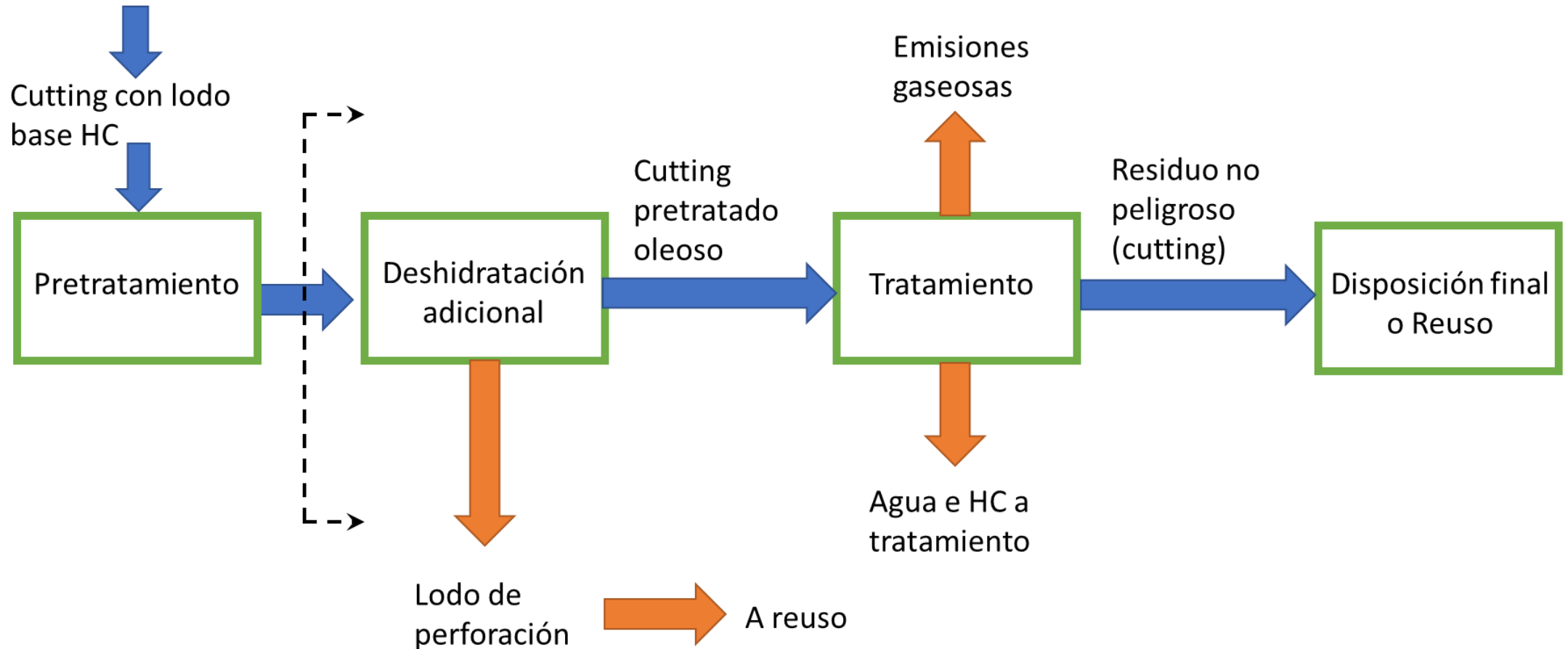
- *H12: “Ecotóxicos: Sustancias o desechos que, si se liberan, tienen o pueden tener efectos adversos inmediatos o retardados en el medio ambiente debido a la bioacumulación o los efectos tóxicos en los sistemas bióticos”.*
 - *H13: “Sustancias que pueden, por algún medio, después de su eliminación, dar origen a otra sustancia, por ejemplo, un producto de lixiviación, que posee alguna de las características arriba expuestas”.*
- ✓ Potencial de causar daños ambientales y a la comunidad
- posible formación de lixiviados hacia los acuíferos y escorrentía hacia aguas superficiales
 - volatilización de los hidrocarburos al ambiente.

Objetivos de la tesis

- Exponer, comparar y evaluar diferentes métodos de tratamiento y disposición de recortes de perforación contaminados con lodo base hidrocarburo.
- Apuntar en lo posible al reuso de los “cuttings” una vez tratados.
- Objetivo de los tratamientos  reducir las características de peligrosidad del residuo
- Evaluar la aplicabilidad a un caso en Argentina: Se tomaron datos reales de muestras de un yacimiento en Argentina
 se desarrolló una **muestra real** que será representativa del cutting del repositorio y se seleccionaron las técnicas consideradas mas viables.

Alcance

Perforación de pozos de petróleo
o gas (exploración o producción)
con lodo base aceite



Estado de la tecnología

Fuentes: Papers, empresas de servicios petroleros, folletos de proveedores, etc.

✓ En Argentina:

- Mi Swaco (para PAE)  bioremediación en el Norte argentino
- Tecoil  incineración en Neuquén, Tierra del Fuego y Salta
- Serma  biopilas en Neuquén
- Trans Ecológica  lavado de suelos, estabilización y termodestrucción en Río Gallegos
- EET Servicios Ambientales  estabilización y microencapsulado de contaminantes
- Ecochem  landfarming en San Luis

Estado de la tecnología

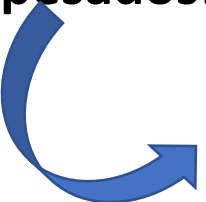
Fuentes: Papers, empresas de servicios petroleros, folletos de proveedores, etc.

✓ En el mundo:

- Saxon Energy Services (perforadora) ➡ bioremediación en Ecuador
- Schlumberger (Mi Swaco) ➡ desorción térmica
- Baker Hughes (Eco-Centre Peterhead) ➡ planta de desorción térmica en Escocia
- Sløvgård Industriservice ➡ incineración en Noruega
- Centro de Reciclaje de Suelos ➡ métodos físico-químicos y bioremediación en Amberes, Bélgica

Información de partida

1. Marco legal

- Residuo Peligroso  Ley Nacional de Residuos Peligrosos 24.051
 - **Metales pesados:** Valores guía para las concentraciones máximas remanentes aceptadas en el sólido para suelo de uso agrícola o industrial
 -  Decreto 831/93; Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos
 -  Adoptado por la mayoría de las provincias
 - **HTP máx**  No regulado en normativa nacional
De “New Dutchlist” o “Texas Natural Resource Conservation Commission”
 -  
 - Emisiones gaseosas   atención al **Mercurio**
Mineral Oil:
 - ✓ 0,5%: intervention value
 - ✓ 50ppm: optimum value
 - Efluentes líquidos
- Disposición de provincia en cuestión**
HTP: 1% máx.

Información de partida (continuación)

2. Volumen del residuo

2016 → 12,9 ton/h

2019 - pico máximo proyectado → 21,9 ton/h

3. Caracterización química

- Agrupación de las muestras del repositorio para aplicar el tratamiento



MUESTRA TIPO

Información de partida (continuación)

Propiedades:	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	<i>Muestra Tipo</i>
pH	S/D	7,6	10,9	7,6 - 10,9
Inflamabilidad (°C)	S/D	> 100	S/D	> 100
Densidad aparente (g/cm ³)	S/D	S/D	1,313	1,313
Conductividad (μS/cm)	S/D	S/D	1.211	1211
Poder calorífico (kcal/kg)	S/D	S/D	1170	1170
Sólidos totales (%p/p) (*)	S/D	S/D	89,9	52,7 - 89,9
Humedad (% p/p)	10,1	47,3	10,1	10,1 - 47,3

Caracterización Química (continuación)

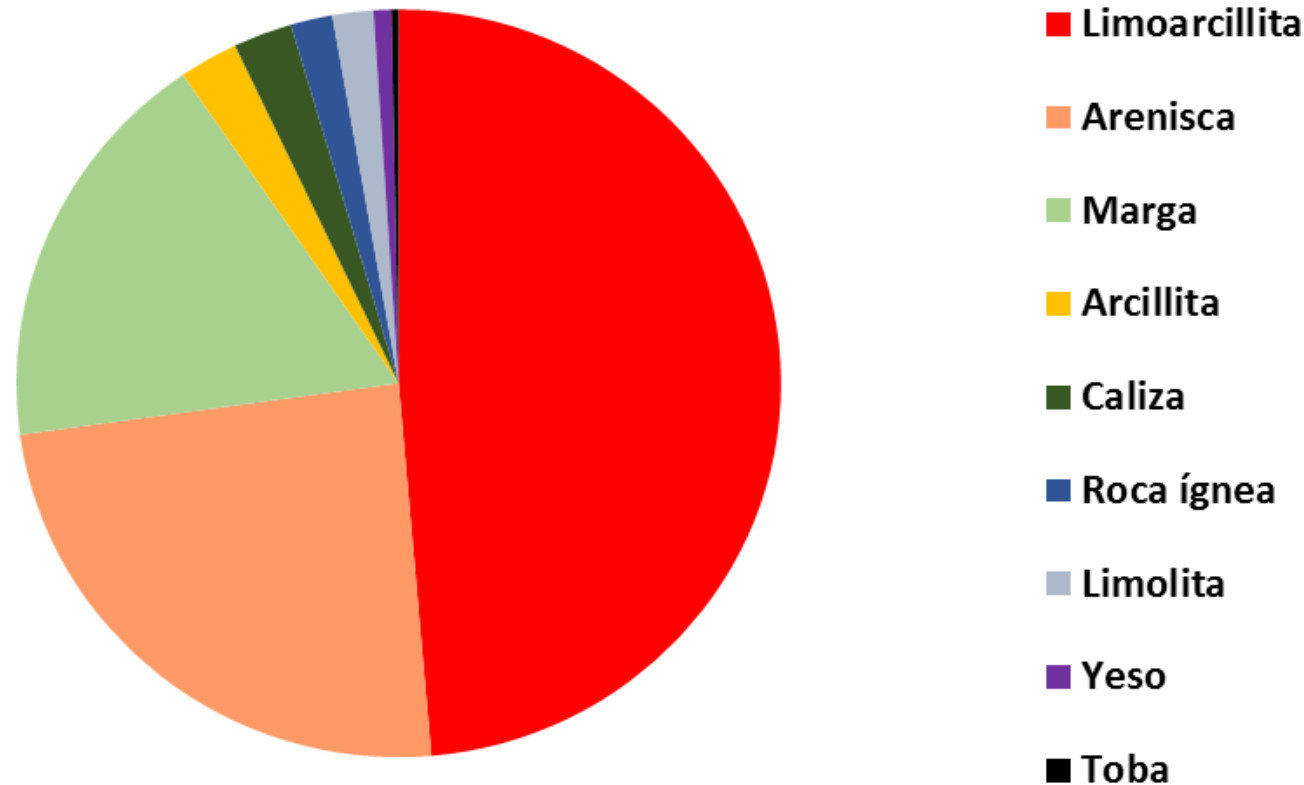
Comparativa con valores guía en suelo agrícola e industrial:

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra Global	Valor guía de calidad de suelo - Uso agrícola (mg/kg)	Valor guía de calidad de suelo - Uso industrial (mg/kg)
Propiedades:						
HTP (mg/kg):	16.362	72.753	81.000	16.362 - 81.000	10.000	
BTEX	468	373	-			
HAP	28	-	-			
GRO: C6-C10	7.817	72.380	-			
DRO: C10 a C28	8.048		-			
C28 a C40		-	-			
Aceite y materia grasa	-	134.800	-			
Fluoruro Soluble en Medio Acuoso	25	-	-	25	200	2000
Metales pesados (mg/kg):			-			
Bario	-	753	-	753	750	2000
Níquel	5,7	-	-	5,7	150	500
Zinc	12,7	42,5	-	12,7 - 42,5	600	1500
Cobre total	-	94,5	-	94,5	150	500
Cromo	-	10,1	-	10,1	750	800
Mercurio	-	0,8	-	0,8	0,8	20
Plata	-	23,9	-	23,9	20	40

**HTP en muestra
tipo: 1,6% a 8,1%**

Información de partida (continuación)

4. Caracterización litológica del cutting: limoarcillita – arenisca – marga



Información de partida (continuación)

5. Características del sitio

- ✓ Cuenca petrolera de Argentina de Recursos No Convencionales
- ✓ Datos climáticos del Servicio Meteorológico Nacional: Clima Semidesértico-Desértico

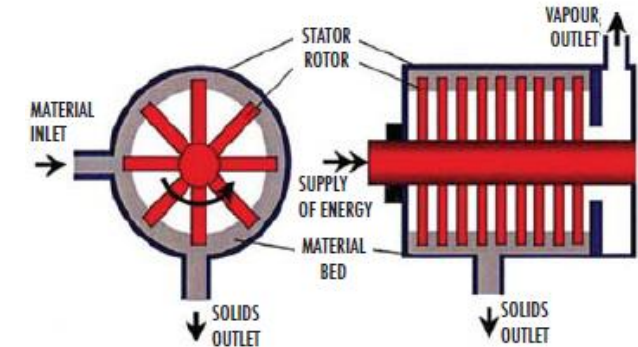
Temperatura Ambiente Mínima histórica	-12 °C
Temperatura Ambiente Máxima histórica	45 °C
Temperatura Ambiente Mínima Media anual	0,8 °C
Temperatura Ambiente Máxima Media anual	31 °C
Velocidad Máxima del Viento: (predominante S.O.)	46 km/h
Precipitaciones	150 – 300 mm promedio anual
Humedad Relativa Promedio	40%
Temperatura del suelo	10 °C @1 m profundidad
Conductividad térmica del suelo	1,191 Kcal/ h m ² °C

Alternativas de tratamiento

✓ Tratamientos:

- Tratamientos térmicos
 - Desorción térmica (directa/indirecta) y desorción termo-mecánica
 - Incineración
- Tratamientos biológicos
 - Biopilas
 - Landfarming
- Atenuación natural monitoreada
- Fitoremediación
- Tratamientos físico-químicos
 - Lavado de suelos
 - Oxidación química
 - Extracción (con solventes / con fluidos supercríticos)
 - Estabilización / Solidificación

✓ Disposición final o reuso



Características principales de cada tratamiento

Variable	Tratamientos térmicos		Tratamientos biológicos				Tratamientos físico-químicos			
	Desorción térmica/termo-mecánica	Incineración	Biopilas - Bioventeo	Biopilas - con volteos	Landfarming	Fitoremediación	Lavado	Oxidación química	Extracción (son solventes o fluidos supercríticos)	Estabilización / Solidificación
Contaminante	HC volátiles y semivolátiles incluyendo HAP	Por su alto costo y permisos legales, se utiliza cuando no se puede tratar el residuo de otra manera. Incluyendo PCBs y dioxinas.	Hidrocarburos livianos y medios	Hidrocarburos livianos y medios	Hidrocarburos livianos y medios	Metales, VOCs, hidrocarburos livianos a medios	Metales e hidrocarburos livianos y medios.	Metales, hidrocarburos (efectividad limitada demostrada a escala piloto).	Metales, hidrocarburos semivolátiles livianos	Metales pesados y compuestos orgánicos
Tipo de suelo que se podría tratar	Grueso / bajo contenido de arcilla	Grueso, mediano y fino / bajo contenido de arcilla	Alta permeabilidad. Suelos poco permeables pueden requerir elementos para aumentar la porosidad y el soporte estructural (por ejemplo virutas de madera).	Bajo contenido de arcilla. Suelos poco permeables pueden requerir elementos para aumentar la porosidad y el soporte estructural (por ejemplo virutas de madera).	Homogéneo, con alto contenido húmico, medianamente permeable	Homogéneo, con alto contenido húmico, medianamente permeable.	Admite suelos con alto contenido de arcilla	N/A	Bajo contenido de arcilla.	Sin preferencias, las características deseadas se ajustan mediante aditivos químicos
Contenido de humedad	Medio (10 - 25%)	Medio (10 - 25%)	Medio (15 - 25%)	Medio (15 - 25%)	Medio (15 - 25%)	N/A	N/A	N/A	N/A	-
Eficiencia de remoción de HC / Concentración de HTP lograda	Alta eficiencia (95-99,9% / HTP final < 1 %)	> 99,99%	Alta eficiencia para VOCs / Mediana a baja eficiencia para hidrocarburos pesados.	HTP final: 0,1% a 2% (eficiencias más bajas para HC pesados)	HTP final: 0,1% a 2%	HTP final: 0,5% a 2%	HTP final: 0,5% a 2,25%	Muy alta eficiencia (99,99%)	80% - 99%. Mayor eficiencia utilizando fluido supercrítico para extraer los hidrocarburos / HTP final < 1 %	N/A
Estado de la tecnología	Probado. Tecnología disponible en el mercado.	Probado. Tecnología disponible en el mercado.	Tecnología disponible en el mercado.	Desarrollada y probada.	Desarrollada y probada en instalaciones específicas, no in situ.	Desarrollada y probada.	Tecnología disponible en el mercado para metales e hidrocarburos livianos.	Desarrollada y probada.	Desarrollada y probada. No muy difundida.	Tecnología disponible en el mercado.

Características principales de cada tratamiento

Variable	Tratamientos térmicos		Tratamientos biológicos				Tratamientos físico-químicos			
	Desorción térmica	Incineración	Biopilas - Bioventeo	Biopilas - con volteos	Landfarming	Fitoremediación	Lavado	Oxidación química	Extracción (son solventes o fluidos supercríticos)	Estabilización / Solidificación
Tiempo	Corto (típicamente 20 minutos de tiempo de residencia en horno rotativo)	Corto (típicamente entre minutos y una hora de tiempo de residencia en horno rotativo)	Meses a años	Meses a 2 años	Meses a varios años	Muy alto, años.	Depende de la cantidad de módulos en paralelo que se utilicen.	Hasta un año	Medio	Corto
Clima del sitio	N/A	N/A	Temperaturas cálidas (10°C-45°C).	Temperaturas cálidas (10°C-45°C).	Temperatura ambiente entre 20°C y 45°C	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Otros	-	-	-	-	pH del suelo: neutro	-	-	Se requieren altas cantidades de oxidante.	-	-

Comparación de factores clave

		Tratamientos térmicos			Tratamientos biológicos		Tratamientos físico-químicos			
Variable	Tratamientos	Desorción térmica (indirecta)	Desorción termo-mecánica	Incineración	Biopilas	Landfarming	Lavado	Oxidación química	Extracción con solventes orgánicos	Extracción con fluidos supercríticos
Costo de capital		Moderado/Alto	Moderado	Muy alto	Bajo	Moderado	Moderado	Bajo	Alto	Muy alto
Costo de operación y mantenimiento		Moderado/Alto	Moderado	Alto	Bajo	Moderado	Bajo	Moderado	Alto	Muy alto
Mano de obra		Moderada	Moderada	Moderada	Baja	Baja	Baja	Moderada	Moderada	Moderada
Automatismo SI/NO		SI	SI	SI	NO	NO	SI	SI	SI	SI
Uso de agua		Bajo (enfriamiento del cutting caliente a la salida del desorbedor)	Bajo (enfriamiento del cutting caliente a la salida del desorbedor)	Bajo (enfriamiento del cutting caliente a la salida del desorbedor)	Moderado (riego)	Moderado (riego)	Muy alto (aunque se recircula)	Alto	Bajo	Bajo
Emisiones gaseosas/líquidas		Gaseosas: Moderadas	Gaseosas: Muy bajas	Gaseosas: Alta	Gaseosas: Bajas (evaporación)	Gaseosas: Bajas (evaporación) / Líquidas: posibles lixiviados	Agua de lavado separada y tratada	Agua producida por la reacción química	-	-

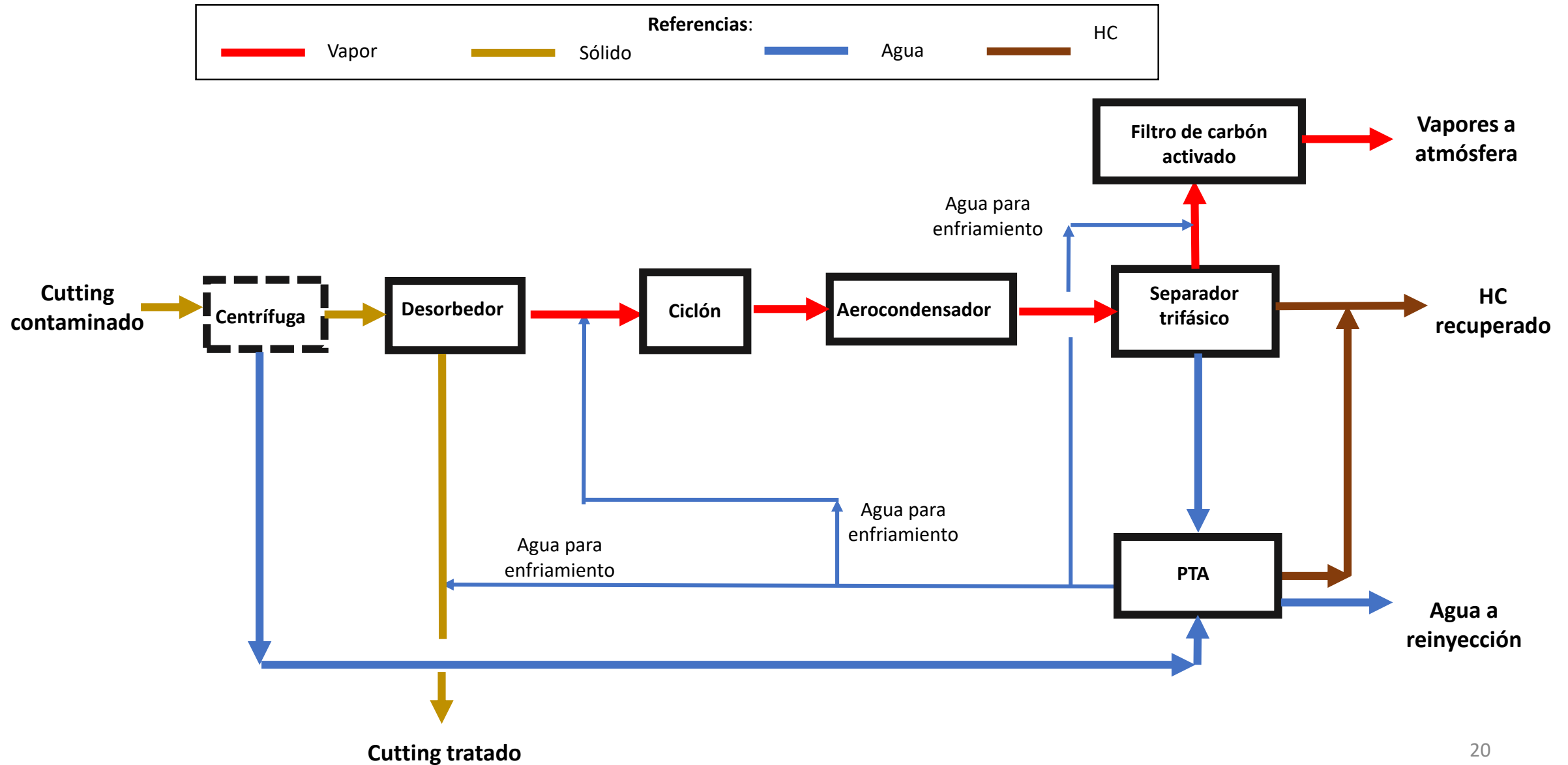
Comparación de factores clave

		Tratamientos térmicos			Tratamientos biológicos		Tratamientos físico-químicos			
Variable \ Tratamientos		Desorción térmica (indirecta)	Desorción termo-mecánica	Incineración	Biopilas	Landfarming	Lavado	Oxidación química	Extracción con solventes orgánicos	Extracción con fluidos supercríticos
Área requerida en planta		Baja	Baja	Baja	Moderada/Alta	Muy alta	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada/Alta
Operación Continua / Intermitente		Intermitente	Intermitente	Intermitente	Continua	Continua	Intermitente	Intermitente	Intermitente	Intermitente
Seguridad de la tecnología (ambientes explosivos/productos inflamables/tecnología que presenta riesgos para la salud humana)		Moderada/Alta	Alta	Moderada	Muy alta	Muy alta	Alta	Moderada	Alta	Moderada/Alta
Facilidad de conseguir aprobación del Ministerio de Ambiente. Ref. [36]		Moderada	Moderada	Baja	Alta	Moderada	Alta	Moderada/Baja	Moderada	Moderada/Baja
Volumen final respecto del inicial		Igual	Igual	Igual	Igual o mayor si hay material de compostaje	Igual o mayor si hay material de compostaje	Menor	Menor	Menor	Menor

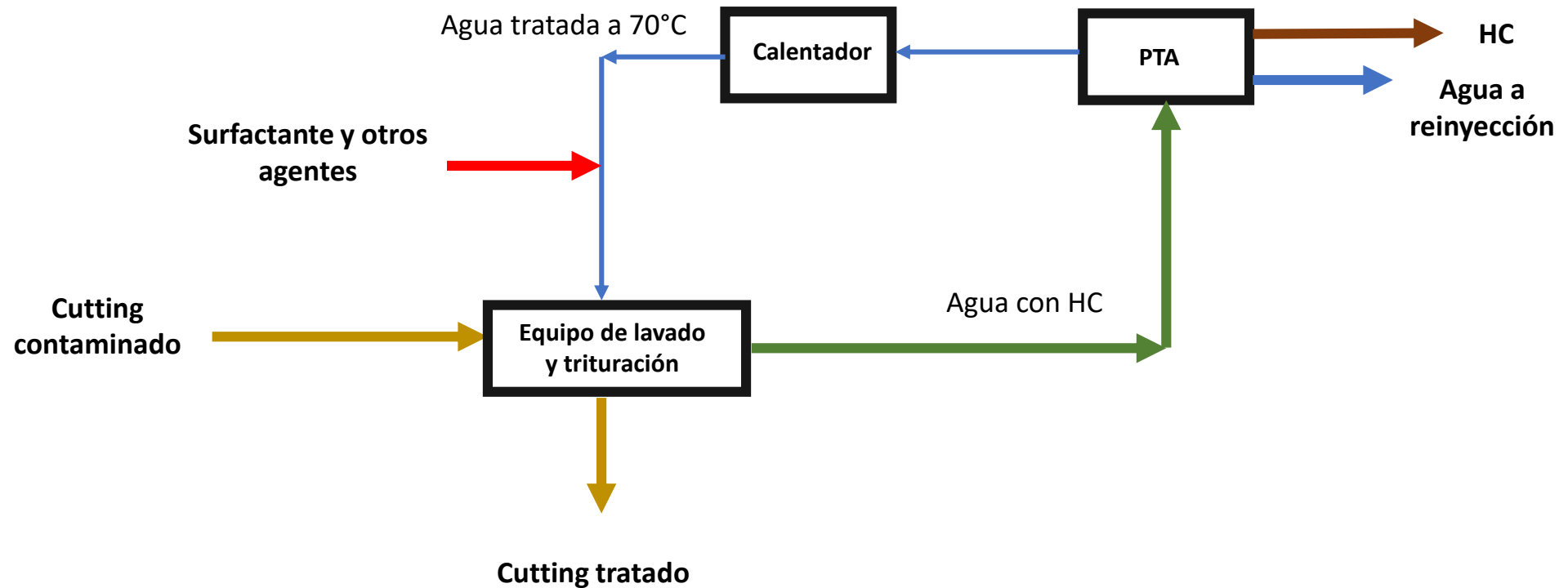
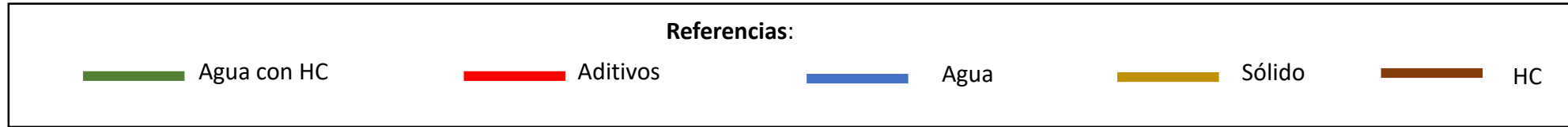
Conclusiones

- Incineración: es demasiado costosa / genera altas emisiones gaseosas / se utiliza para otros contaminantes.
- Desorción térmica: es más costosa y menos segura que la desorción termo-mecánica.
- Landfarming es económico pero requiere instalaciones fijas / tratador autorizado / controles permanentes / agua de riego en clima seco / gran área de cobertura con geomembrana inferior y superior / altos tiempos de tratamiento.
- Biopilas: es económico / se mantiene bien la temperatura en la pila / mejor control de variables clave que landfarming.
- Oxidación química: alto consumo de agua y de oxidantes / uso de sustancias peligrosas / dificultad de aprobación por el Ministerio de Ambiente.
- Extracción con solventes: alto costo / mayor tiempo de tratamiento que desorción / uso de solventes dificulta aprobación del Ministerio.
- Extracción con fluidos supercríticos: demasiado costosa.
- Lavado: costos moderados / adaptables a variaciones en la concentración de HC de entrada / mejor tecnología para suelos arcillosos / agua de lavado y de retorno a PTA.
- Fitocorrección: pulido final.
- **3 alternativas seleccionadas: Desorción termo-mecánica; Lavado de suelos; Biopilas**

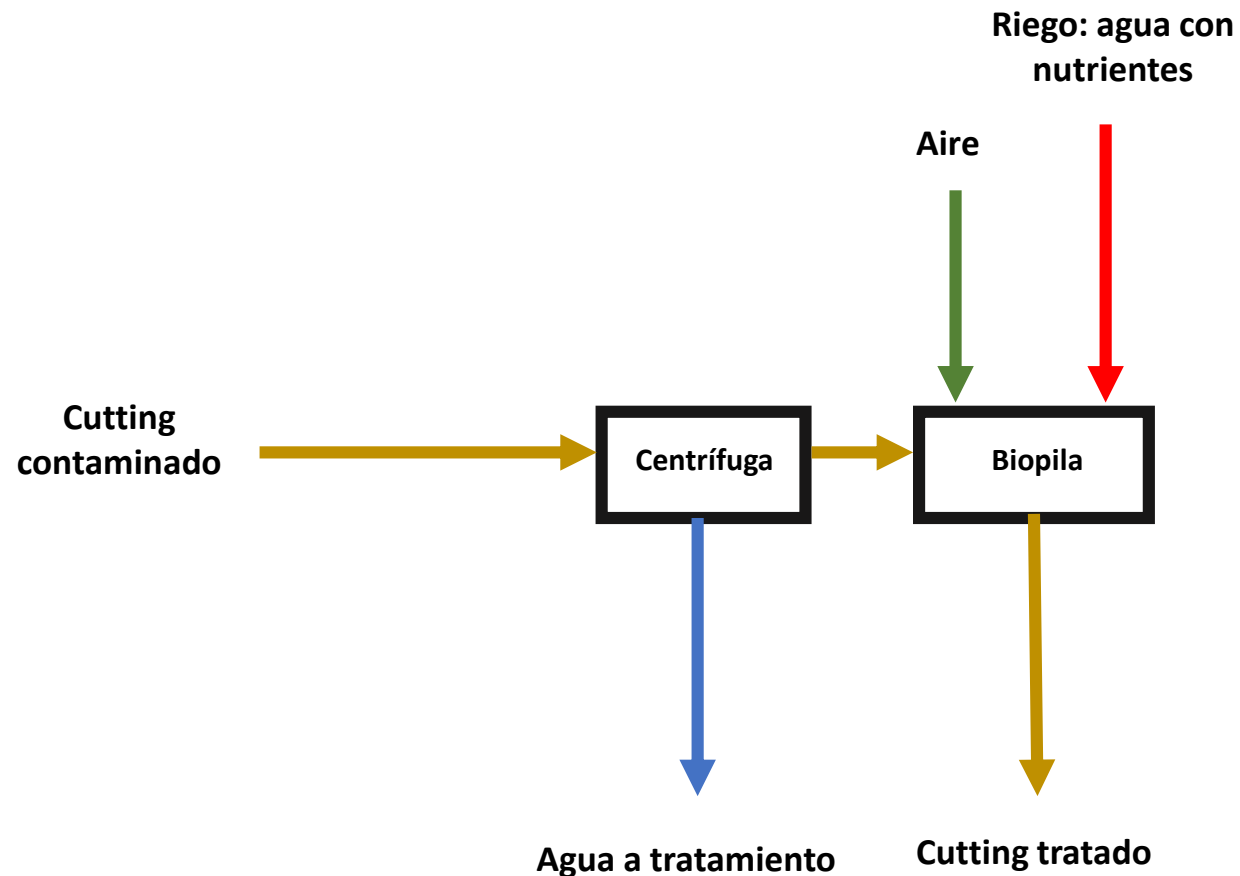
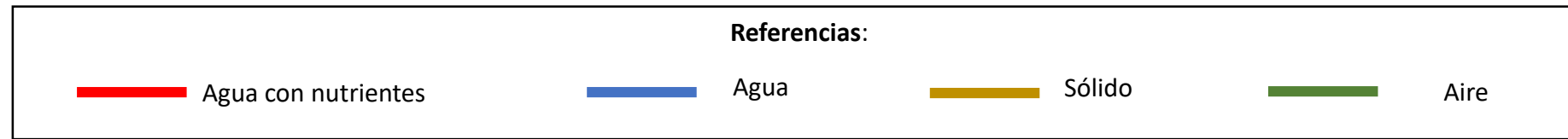
1. Metodología seleccionada - Desorción termo-mecánica



2. Metodología seleccionada - Lavado de suelos



3. Metodología seleccionada - Biopilas



HTP inicial < 5%

Gracias por su atención

