

FINGERPRINTING DE HIDROCARBUROS EN CIRCUITO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

Eduardo Bidacovich – Gustavo Maselli
(Refinería Shell CAPSA) (Laqui S.R.L)

1- Resumen:

Con el objetivo de reducir el aporte de contaminantes en su descarga del efluente industrial , la Refinería Shell CAPSA modificó totalmente su sistema de efluentes líquidos.

En la Fase 1 de este proyecto, finalizada en 1996, se segregaron las corrientes según su grado de contaminación (aguas de enfriamiento, libre de hidrocarburo, accidentalmente contaminada, continuamente contaminada) y se construyó una pileta de contención de agua de lluvia. En la Fase 2 de ese proyecto, finalizada en 1999 se construyó una planta de tratamiento secundario de Efluentes Líquidos de 480 m³/h.

Dado que esta Refinería tiene un circuito de enfriamiento abierto que maneja caudales del orden de los 15000 m³/h, la detección inmediata del origen de pequeños aportes de hidrocarburos al circuito de enfriamiento se convirtió en un elemento crítico de la operación del nuevo sistema de efluentes .

En el contexto descripto, Shell CAPSA confió a Laqui S.R.L en el año 2000 la tarea de diseño y desarrollo del fingerprinting de los potenciales aportes al circuito de agua de enfriamiento.

Debido a la complejidad del tema se determinaron los productos que se podrían encontrar en diversas cámaras de inspección de este circuito , estableciendo de esta manera una base de datos del orden de los 70 productos.

La caracterización se realizó en primera instancia a través de un examen visual, comparando la distribución de los picos de los cromatogramas , para luego comparar índices obtenidos a partir de relacionar las abundancias de cada uno de los hidrocarburos identificados en cada uno de los picos.

El proceso de identificación se realiza tomando muestras a niveles de trazas, a partir de las cuales se obtuvo un extracto orgánico que fue analizado para comparar con la base de datos establecida anteriormente y permitir inferir la correspondencia con la misma o descartar productos, lo que permite reducir notablemente el tiempo de búsqueda/inspección de equipos de intercambio de calor.

Como resultado de la aplicación de esta herramienta en 15 casos se logró identificar la fuente de aporte en un plazo menor a las 24 horas. A partir de estos resultados se sustentó un plan de inspección y monitoreos basado en criterios de riesgos.

Los aportes promedio de hidrocarburos por el sistema de agua de enfriamiento se redujeron de 0.26 ppm en el año 2000 a 0.02 ppm en el año 2002, valores que se encuentran de todos modos muy por debajo del límite de 5 ppm que establece la Res 389/98 de la ex Administración General de Obras Sanitarias de la Provincia de Buenos Aires.

El empleo de esta herramienta es recomendable para sostener metas de reducción progresiva de aportes de hidrocarburo en el agua.

2- Introducción

A fin de reducir significativamente el aporte de contaminantes en sus efluentes líquidos la Refinería Shell CAPSA modificó sus instalaciones de tratamiento a través del proyecto denominado Plan Maestro de Efluentes. El mismo se dividió en dos fases:

- Fase 1:

Se realizó un detallado inventario de las distintas corrientes y se las separó físicamente según su grado de contaminación en los siguientes sistemas

AOC (Accidentally Oil Contaminated Water o Aguas Accidentalmente Contaminadas): Son las corrientes de lavados de planta o de lluvia que contienen hidrocarburo por arrastre en las áreas de proceso. A fin de contener el agua de lluvia se construyó una pileta de contención denominada LLOD (Last Line of Defense) con una capacidad de 5500 m³. Estas corrientes se rutearon a piletas API especialmente diseñadas. Esta corriente tiene un aporte continuo de 100 m³/h, y puntual de 2000 m³/h en caso de lluvia intensa

COC (Continuously Oil Contaminated water o Aguas Continuamente Contaminadas): Son las corrientes de agua en la que hay un contacto íntimo con el hidrocarburos y otros contaminantes como es el caso del amoníaco, sulfuro de hidrógeno y cianuros. Son ejemplos de corrientes AOC los drenajes de los tanques de crudo, el agua de lavado de los desaladores y las aguas de proceso. Estas corrientes se rutearon a piletas API especialmente diseñadas. Esta corriente tiene un aporte continuo promedio de 150 m³/h

OF (Oil Free o Agua Libre de Hidrocarburos): Es el caso del agua pluvial en áreas de no proceso en donde no hay posibilidad física de contaminación. Por su compatibilidad se lo conectó con el sistema de agua de enfriamiento

CW (Cooling Water o Agua de Enfriamiento): Es la corriente de enfriamiento de aproximadamente 70 equipos de intercambio de calor de las unidades de proceso. Potencialmente esta corriente puede recibir aportes de distinto tipo de hidrocarburos por pérdidas en los equipos de intercambio. Dado que la Refinería Shell CAPSA ha sido diseñada para operar con un sistema abierto de enfriamiento, la misma maneja un caudal promedio de 15000 m³/h que bombea desde el denominado Canal Dock Sud para descargar en el Río de la Plata.

Estas corrientes ingresan a una gran pileta de visualización / Decantadora denominada DF2, en la que a la salida de la misma se instaló un analizador continuo de hidrocarburos totales con el propósito de detectar pérdidas de hidrocarburos de los equipos intercambiadores de calor.



El aspecto visual complementado con un muestreo en los ingresos a este equipo en los sectores Sur, Norte y Centro permiten identificar los potenciales sectores aportantes.



Esta Fase que se concluyó a finales de 1997 y se mejoró en los años posteriores significó una inversión de 17 millones de dolares. Como resultado de esta implementación se redujo el promedio de aporte de hidrocarburo en agua de 10.3 ppm en 1995 a 5.0 ppm en 1997

▪ Fase 2

Para reducir el aporte de hidrocarburos y otros contaminantes en el sistema de efluentes a niveles adecuados con una legislación argentina mas exigente, se instaló una Planta de Tratamiento Secundario de Efluentes (ETP). La misma consiste en las siguientes unidades

Tren AOC: Unidad de Flotación por Aire Disuelto (DAF) con capacidad de 240 m³/h

Tren COC: Unidad de Oxidación de sulfuros por inyección de aire catalizada con Cloruro Férrico seguida por una Unidad de Flotación por Aire Disuelto y por una Unidad de Tratamiento Biológico de desnitrificación/nitrificación (DNB). La capacidad de este tren es de 240 m³/h



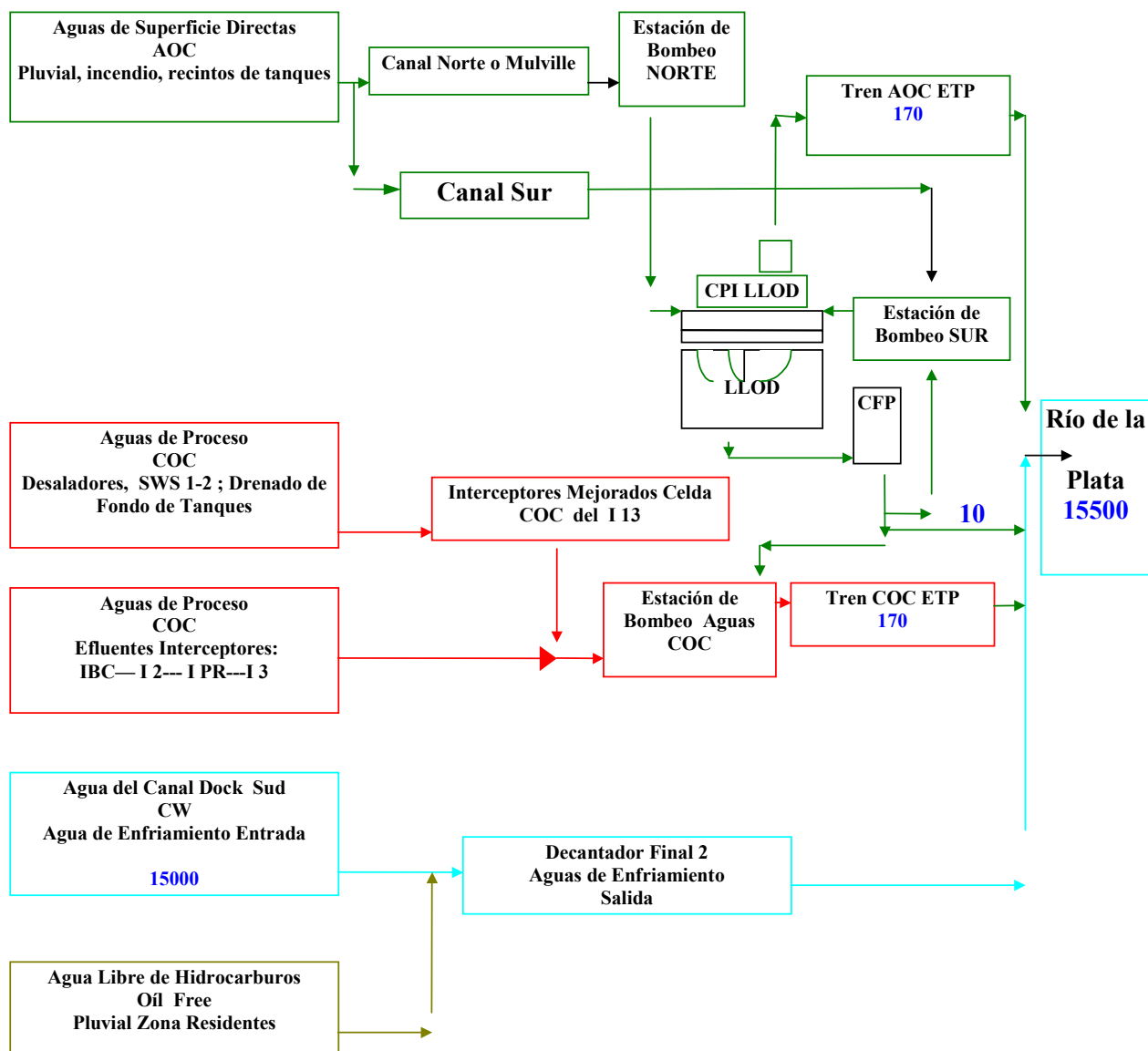
Esta Fase que se concluyó a finales de 1999 y se optimizó en los años posteriores significó una inversión de 30 millones de dolares. Como resultado de esta implementación se redujo el promedio de aporte de hidrocarburo en agua de 5.0 ppm en 1997 a 0.50 ppm en el año 2000.

La implementación de esta Fase fue coincidente con la reducción del limite legal de descarga de hidrocarburo en agua de 30 mg/l a 5 mg/l a fines de 1998, lo que nos permitió anticiparnos al cambio legislativo.

La Figura 1 muestra un esquema simplificado actual del Sistema de Tratamiento de Efluente Líquido de la Refinería Shell CAPSA

La Figura 2 muestra un esquema simplificado del circuito de agua de enfriamiento

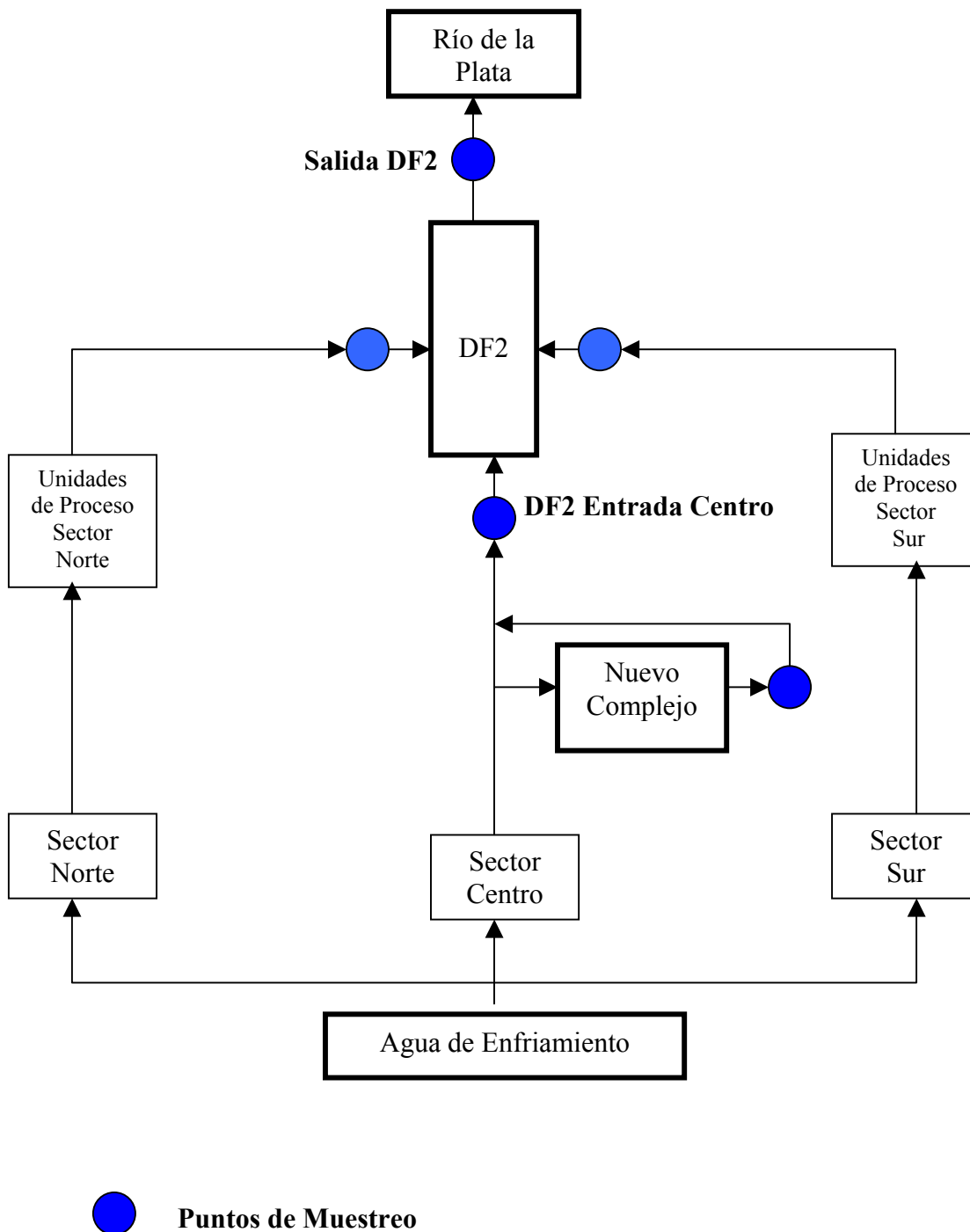
Figura 1: Esquema simplificado del Plan Maestro de Efluentes Líquidos de la Refinería Shell CAPSA



Referencias

Los números indican los caudales promedio típicos en m³/h

Figura 2: Esquema simplificado del Circuito de Enfriamiento de la Refinería Shell CAPSA y ubicación de puntos de muestreo asociados al ejemplo de aplicación de la técnica de fingerprinting.



3- Desarrollo

Si bien los resultados mostrados anteriormente muestran una reducción constante y significativa en el aporte de hidrocarburos, la detección rápida de pequeños aportes al sistema de agua de enfriamiento se identificó como una area de mejora para lograr reducciones ulteriores. El desarrollo de esta herramienta se dividió en tres fases

- Fase 1: Elaborar una matriz de criticidad que permita definir las prioridades en el muestreo preventivo en lugares estratégicos y en el desarrollo de la fase 2
- Fase 2: Generación de una biblioteca de cromatogramas de los hidrocarburos que pueden estar presentes en los sitios de muestreo estratégicos definidos en la Fase 1
- Fase 3: Desarrollo de la técnica de extracción de hidrocarburos en los sitios de muestreo y su asignación de acuerdo con la biblioteca de referencia.

3.1 Matriz de Criticidad de Intercambiadores de Calor

Se definió una matriz de probabilidad vs consecuencia que define niveles de criticidad alta, media o baja según los siguientes definiciones

Consecuencia

3	Media	Alta	Alta
2	Baja	Media	Alta
1	Baja	Baja	Media
	A	B	C

Probabilidad

Probabilidad: Toma los valores A,B o C según las siguientes definiciones

C: Perdidas verificadas como mínimo 1 vez al año

B: Perdidas verificadas 1 vez en los últimos tres años

A: No hay antecedentes de perdidas

Consecuencia: Se calcula como un parámetro adimensional según la siguiente definición

$CO = \text{Factor Caudal} * \text{Factor Producto}$
--

Factor producto: Según las características de solubilidad, tendencia a la emulsión y densidad toma los siguientes valores

0: Gases

1: Residuo Largo

2: Destilados Medios ,Crudos

3: Gasoil

4: Naftas, Solventes, Cortes Livianos en General

Factor Caudal: Según su caudal de agua de enfriamiento se toman los siguientes valores:

- 1 : Caudal < 50 m³/h
- 2: Caudal entre 50-150 m³/h
- 3: Caudal entre 151 - 400 m³/h
- 4: Caudal entre 401 -700 m³/h
- 5: Caudal > 700 m³/h

Según la definición ,el factor de Consecuencia = Factor Caudal * Factor Producto puede tomar los siguientes valores:

CO = 3 si Factor Caudal * Factor Producto >= 15

CO = 2 si Factor Caudal * Factor Producto entre 6 y 12

CO = 1 si Factor Caudal * Factor Producto <= 4

Aplicando esta metodología, se definió la criticidad de los distintos principales

Tabla 1: Ejemplo de aplicación de la Matriz de Criticidad de Equipos de Intercambio de Calor

Sector DF2	Equipo	Planta	Producto	Criticidad
Norte	E-3008/9/10	VB	Gasol de VB	Alta
Norte	E-3001/2/3	VB	Nafta de VB	Alta
Norte	E-3105	VF	Gasol Seco	Alta
Norte	E-132	UCP	Nafta Cocker	Media
Norte	E-4012 A/B	HV1	Destilado SPO	Media
Norte	E-41013	HV1	DestiladoB1	Media
Norte	E-4014	HV1	Destilado B2	Media
Norte	E-4015	HV1	Destilado B3	Media
Sur	E-329w	CCU	Gasolina CCU	Alta
Sur	E-215	HV2	Gasol TK 62	Media/Baja
Centro	E-133 (Secado GO)	CD3	Gasol + Kero CD3	Media
Centro	E-118	CD3	Diluyente CD3	Media
Centro	E-1112	CD5-L	Gasolna CD5-L	Alta
Centro	E-1113	CD5-L	Kero CD5-L	Alta
Centro	E-1114	CD5-L	GOL CD5-L	Alta
Centro	E-115	CD5-L	GOP CD5-L	Alta
Centro	E-1116	CD5-L	GOXP CD5-L	Alta
Centro	E-1126	CD5-L	Flash Dist HV2	Media
Centro	E-1204	HT	Tope estab HT	Alta
Centro	E-1206	HT	Nafta HT	Alta
Centro	E-1302	PTF	Top Splitter	Alta
Centro	E-1303	PTF	Nafta Liviana	Alta
Centro	E-1305 A/B/C/D	PTF	Efluente Reacción	Alta
Centro	E-1307	PTF	Tope Estabilizadora	Alta

La elaboración de este tipo de matrices de criticidad fue un elemento muy valioso para definir la frecuencia de monitoreos preventivos y los planes de inspección de cada uno de estos equipos

4-El fingerprint

Las mezclas de hidrocarburos presentes en el petróleo, combustibles y derivados afines se caracterizan por poseer una composición característica en la distribución cromatográfica de los hidrocarburos normales y ramificados, esta distribución constituye la huella dactilar de la mezcla, es así que cuando los hidrocarburos son liberados al medio ambiente, tanto en suelos como en agua, mantienen un vínculo filial con el producto madre que permite identificar la mezcla y vincularla con las posibles fuentes de origen.

La cromatografía gaseosa capilar ha permitido obtener distribuciones de manera normalizada mediante la comparación visual, numérica y estadística entre los productos derramados y las potenciales fuentes de aporte.

El fingerprint se usa como una herramienta diagnóstica en la investigación ambiental, permitiendo caracterizar no solo productos derramados sino secuencias de derrames, áreas de aporte, vías de migración, procesos de diferenciación, etc.

El alcance de la presente aplicación comprende la comparación entre las relaciones de compuestos individuales y los patrones de distribución cromatográfica de productos identificados en la corriente de agua de enfriamiento y los productos involucrados en los diferentes procesos y equipos de la refinería.

4.1. Técnica Analítica

El análisis de fingerprint involucra tres pasos, la obtención del extracto, en este caso sobre una muestra de agua, la concentración y su cromatografía. La extracción se realizó con un solvente de bajo punto de ebullición, en este caso diclorometano calidad pestanal. El proceso implica el tratamiento en ampolla de decantación de 0,5 litros de la muestra con 25 ml de solvente, previa acidificación con ácido clorhídrico, la extracción se realiza en frío con agitación circular, se separa por decantación la fracción orgánica en un balón sobre el que se recogerán 2 alícuotas más de 25 ml, totalizando 75 ml de extracto que deberá ser concentrado, primero en evaporador rotativo a 35 °C, previo agregado de óxido de calcio anhidro, y luego en microevaporador analítico con corriente de aire o nitrógeno, de esta manera se obtiene un extracto orgánico concentrado que será inyectado en el cromatógrafo gaseoso.

El análisis cromatográfico se realizó inyectando 1 µL del extracto obtenido en un cromatógrafo gaseoso equipado con una columna capilar de 30 m, en modo split, empleándose un detector de ionización de llama, y un programa de temperatura que inicia en los 50 °C, manteniéndose isotérmico por 10 minutos para luego iniciar una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta los 275 °C, siendo el tiempo total de corrida de 60 minutos.

La corrida cromatográfica nos mostrará la distribución de hidrocarburos en función de los puntos de ebullición, definiéndose esta distribución como fingerprint.

4.2 Biblioteca de Cromatogramas

A los fines de catalogar los productos hallados se fue construyendo una biblioteca con todas las mezclas involucradas en los diferentes procesos de la refinería, es decir se realizaron las cromatografías de los productos involucrados bajo las mismas condiciones que los extractos, simulándose el proceso de extracción por medio del agregado de una masa de aproximadamente 500 mg de producto puro en 75 ml de diclorometano, para luego concentrarlo y analizarlo cromatográficamente; de esta manera se obtuvieron los fingerprint de 10 productos originales.

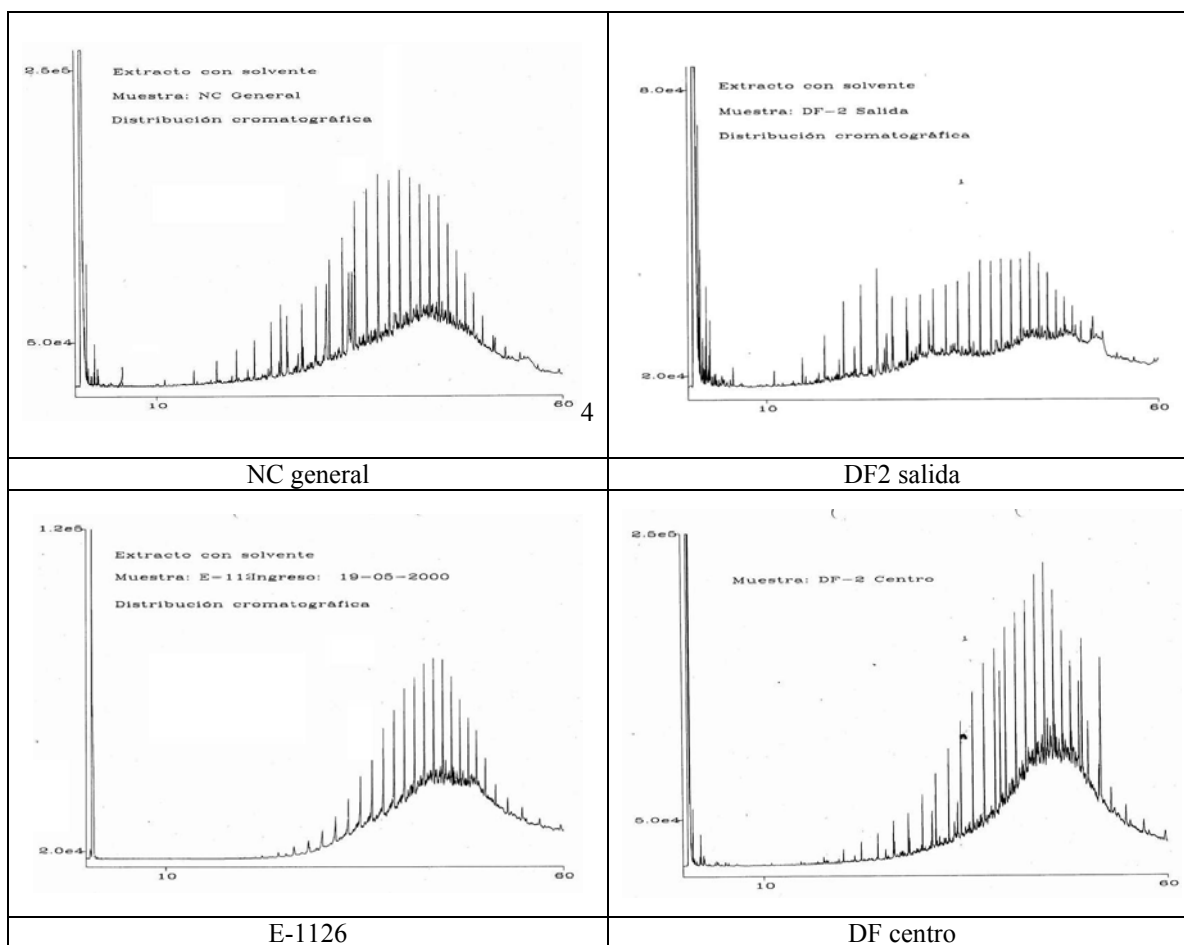
4.3 Aplicación

Se plantea la necesidad de identificar la procedencia de un producto que ingresaba por el sector Centro del DF2 (Ver Figura 2). A partir de la investigación de los aportes aguas arriba surgió la necesidad de comparar este producto con el que se podía encontrar en las corrientes de agua de enfriamiento identificadas como NC general, DF2 salida, E-1126 y DF2 centro.

La muestra identificada como NC General representa el agua de enfriamiento de todo un conjunto de unidades de proceso en el que hay 25 equipos de intercambio de calor como potenciales aportantes y representa aproximadamente el 40% del total del agua de enfriamiento.

La muestra identificada como E-1126 corresponde al condensado de un equipo de intercambio de calor que precalienta una corriente de destilado pesado con vapor de media presión. Este condensado se encuentra ruteado a la corriente general del agua de enfriamiento del sector y se había inicialmente despreciado su impacto en el relevamiento inicial en el sector.

El análisis del extracto de cada una de las muestras arrojó los Cromatogramas que se presentan a continuación



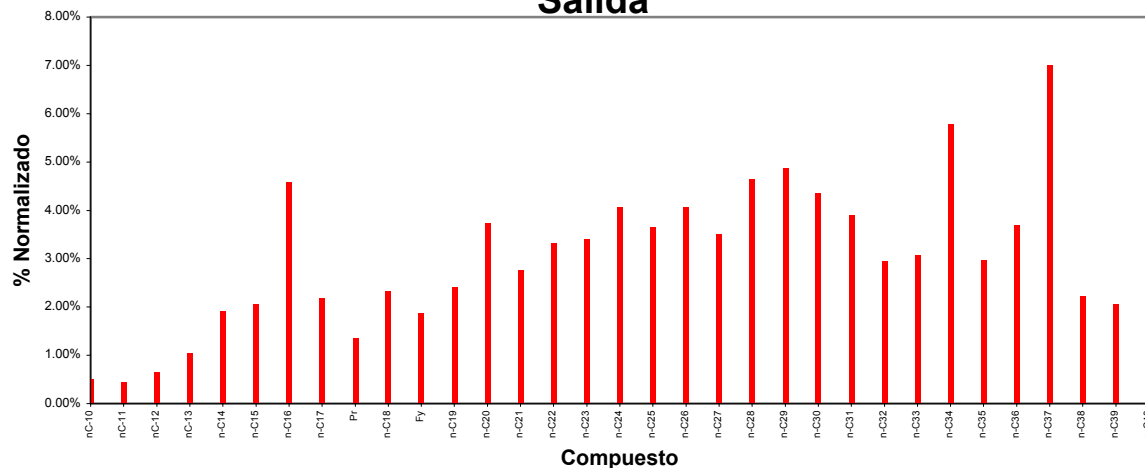
Para normalizar las relaciones de abundancia de los hidrocarburos normales e isoprenoides se recalcularon las mismas normalizándose al 100%. La siguiente tabla contiene el registro de áreas y las relaciones normalizadas de los principales componentes de las mezclas analizadas.

HCB	E-1126		DF2 salida		NC general		DF2 centro	
nC-10	0	0,00%	18849	0,50%	0	0,00%	5736	0,03%
nC-11	0	0,00%	17015	0,45%	25716	0,14%	1830	0,01%
nC-12	0	0,00%	24342	0,65%	45894	0,26%	16296	0,09%
nC-13	0	0,00%	39466	1,05%	72464	0,40%	24359	0,14%
n-C14	652	0,01%	71788	1,91%	133184	0,74%	53405	0,30%
n-C15	4721	0,10%	77351	2,06%	149371	0,83%	70661	0,39%
n-C16	8001	0,17%	171882	4,57%	209762	1,17%	86980	0,48%
n-C17	20386	0,43%	82205	2,19%	337031	1,87%	107732	0,60%
Pr	12727	0,27%	51420	1,37%	118531	0,66%	74453	0,41%
n-C18	22604	0,48%	87478	2,33%	276943	1,54%	154612	0,86%
Fy	24603	0,52%	70853	1,88%	174268	0,97%	98287	0,55%
n-C19	40834	0,87%	90431	2,40%	328991	1,83%	179331	1,00%
n-C20	61268	1,31%	140342	3,73%	549401	3,06%	268403	1,49%
n-C21	109909	2,34%	103859	2,76%	596857	3,32%	303948	1,69%
n-C22	152057	3,24%	125004	3,32%	855304	4,76%	427851	2,38%
n-C23	158508	3,38%	128375	3,41%	885622	4,93%	461850	2,57%
n-C24	185282	3,95%	152755	4,06%	1127446	6,27%	600832	3,34%
n-C25	254962	5,44%	137123	3,65%	1217222	6,77%	934502	5,20%
n-C26	278146	5,93%	152782	4,06%	1055583	5,87%	1005449	5,59%
n-C27	314097	6,70%	131893	3,51%	1297026	7,21%	1000641	5,57%
n-C28	300762	6,42%	174844	4,65%	1081237	6,01%	1277910	7,11%
n-C29	328307	7,00%	183261	4,87%	976362	5,43%	1217383	6,77%
n-C30	366465	7,82%	163847	4,36%	923457	5,14%	1359220	7,56%
n-C31	351949	7,51%	146637	3,90%	1023919	5,69%	955682	5,32%
n-C32	279378	5,96%	111158	2,96%	811111	4,51%	913648	5,08%
n-C33	236243	5,04%	116008	3,08%	449373	2,50%	771930	4,29%
n-C34	250285	5,34%	217629	5,79%	820129	4,56%	864017	4,81%
n-C35	262168	5,59%	111650	2,97%	707223	3,93%	819048	4,56%
n-C36	170811	3,64%	139318	3,70%	376989	2,10%	529642	2,95%
n-C37	162001	3,46%	263191	7,00%	442508	2,46%	560627	3,12%
n-C38	167556	3,57%	83999	2,23%	440335	2,45%	491885	2,74%
n-C39	90388	1,93%	77887	2,07%	215318	1,20%	418902	2,33%
n-C40	72975	1,56%	96070	2,55%	256023	1,42%	371668	2,07%

Los resultados obtenidos se representan en los gráficos siguientes, los mismos son un versión normalizada para cada uno de lo Cromatogramas presentados anteriormente.

Muestra DF2 salida

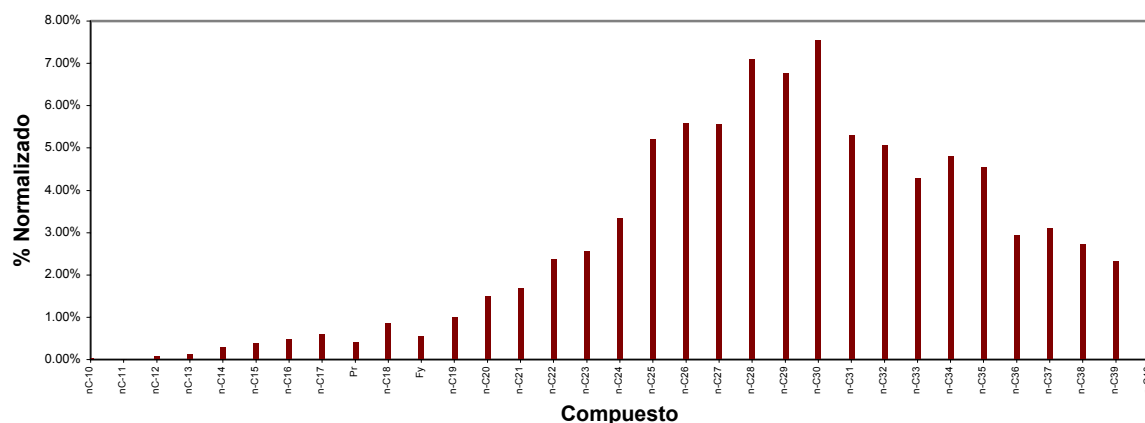
Distribucion Normalizada Para la Muestra DF2 Salida



El extracto presenta un distribución extendida en el rango nC₁₀ a nC₄₀, con una población liviana con moda en nC₁₆, y una población pesada con modas nC₂₉, nC₃₄ y nC₃₇. También se identificaron algunos picos que no corresponden a la serie homologa de hidrocarburos saturados

Muestra DF2 centro

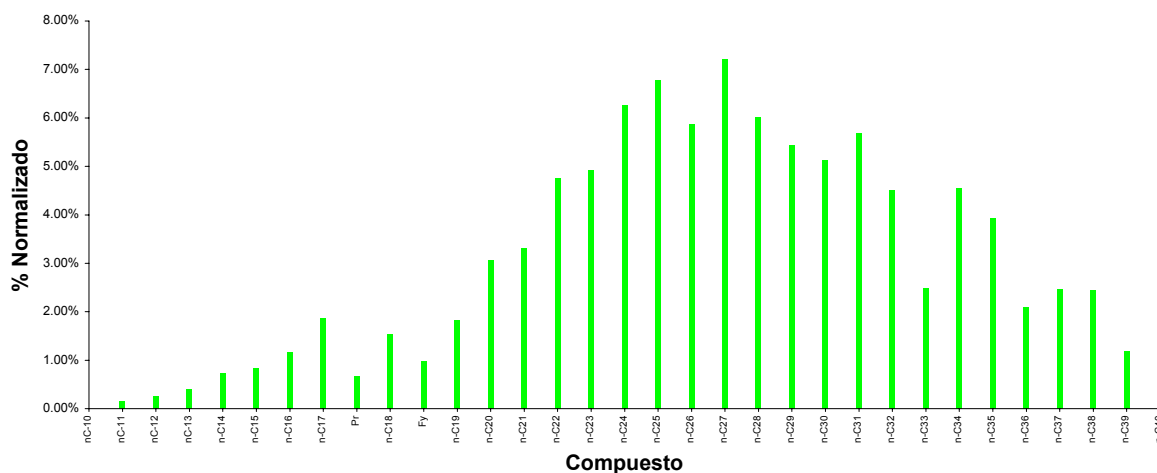
Distribucion Normalizada Para la Muestra DF2 Centro



La distribución extendida en el rango nC₁₀ a nC₄₀, con una población pesada con moda en nC₂₈ y nC₃₀.

Muestra NC Gral

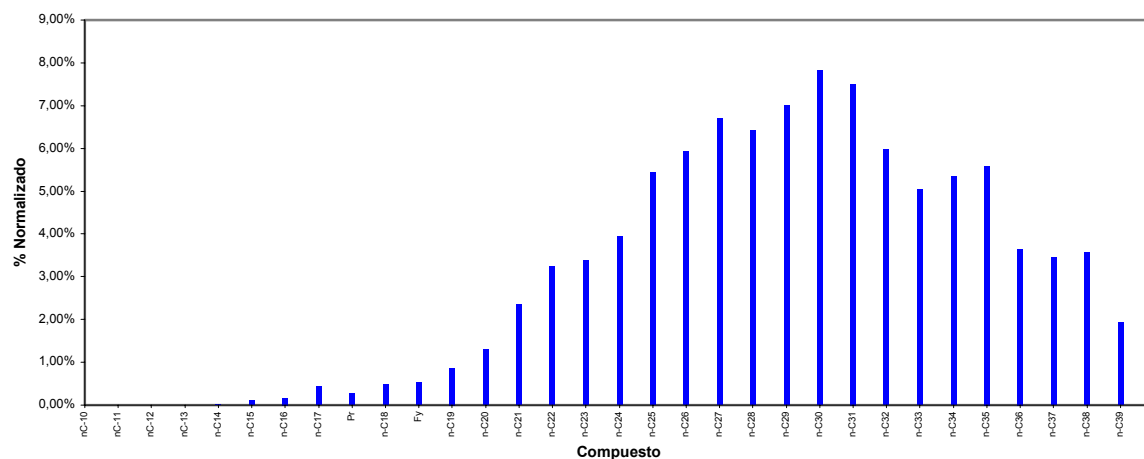
Distribucion Normalizada Para la Muestra NC Gral



En este caso el producto presenta una distribución extendida en el rango nC₁₀ a nC₄₀, con dos poblaciones, una liviana con moda en nC₁₇ y y otra pesada con moda en nC₂₇

Muestra E-1126

Distribución Normalizada Para la Muestra E-1126



La distribución extendida en el rango nC₁₄ a nC₄₀, con una única población pesada moda en nC₃₀.

Con el propósito de caracterizar los producto se calculo la abundancia de los componentes principales de acuerdo a los rangos de pesos moleculares, no habiéndose considerado el rango liviano (nC₆ a nC₁₀) dado que este se perdió durante la concentración del extracto, el rango medio (nC₁₁ a nC₂₀) y el rango pesado (>nC₂₁).

Los cálculos de abundancia para cada rango se presentan en la siguiente tabla.

	% Rango Medio	% Rango Pesado
<i>NC general</i>	13,47%	86,53%
<i>DF2 salida</i>	25,09%	74,91%
<i>E-1126</i>	4,18%	95,82%
<i>DF2 centro</i>	6,95%	93,05%

Como se observa existe una fuerte predominancia de compuestos del carbono de rango $> nC_{21}$, siendo la muestra DF2 salida la que registra la menor proporción.

Por otro lado las relaciones Pr/nC_{17} (pristano a normal C_{17}) y Fy/nC_{18} (fitano a normal C_{18}), brindan una buena caracterización de las mezclas y permanecen invariables durante la migración del fluido. En la siguiente tabla se presenta las relaciones obtenidas para los productos analizados.

	<i>Pr/nC₁₇</i>	<i>Fy/nC₁₈</i>
<i>NC general</i>	0,3517	0,6293
<i>DF2 salida</i>	0,6255	0,8100
<i>E-1126</i>	0,6243	1,0884
<i>DF2 centro</i>	0,6911	0,6357

Los índices obtenidos son bajos, siendo el valor mas alto 1,088, dado por la predominancia de los normal alcanos, siendo indicativo de escaso o nulo nivel de degradación.

Los resultados expuestos nos permiten observar que las muestras DF2 centro, E-1126 y NC general presentan distribuciones muy similares, diferenciándose en la proporción de compuestos del rango medio. La muestra NC a su vez tiene una relación de isoprenoides diferenciada de las otras dos. Tal es el caso de la muestra DF2 salida en cuyo cromatograma se pueden reconocer poblaciones de diferente peso molecular.

Por otro lado la muestra E1126 presenta un neto predominio de pesados con moda en nC_{30} . al igual que el producto de la muestra DF-centro, este último con mayor proporción de liviano. Mientras tanto, la muestra NC presenta una moda desplazada a nC_{27} , con presencia de una segunda moda en nC_{17} .

Por lo tanto los productos presentes en las muestras E-1126, DF centro y NC Gral poseen una distribución cromatográfica en el rango pesado (mayor a nC_{21}) básicamente similares, diferenciándose levemente en la proporción relativa del rango medio; mientras que el hidrocarburo hallado en la muestra DF2 salida se diferencia de los otros productos extraídos debido a que posee una distribución cromatográfica en el rango pesado, con arreglo polimodal.

Finalmente se pudo identificar que el equipo E-1126, que inicialmente no había sido incluido en el listado de equipos de potenciales aportantes al circuito de enfriamiento del sector Nuevo Complejo era la fuente de contaminación.

En un lapso inferior a las 24 horas desde que se extrajeran las muestras se pudo identificar a la fuente para proceder a sacar este equipo de servicio para su posterior inspección y reparación.

5-Resultados

Como fuera explicado en la sección de Fase1 de la introducción del presente trabajo, el sistema de Efluentes Líquidos de la Refinería Shell CAPSA cuenta con tres corrientes de aporte

- Planta de Tratamiento de Efluentes. Esta unidad tiene las instalaciones para el tratamiento secundario de las corrientes AOC y COC que se generan en forma continua. El caudal promedio de la misma es del orden de 350 m3/h.
- Desborde del sistema de contención de agua de lluvia (LLOD). Este aporte es de tipo discontinuo y admite caudales puntuales de descarga máxima de 2000 m3/h
- Contaminación del agua de enfriamiento (CW). Este aporte si bien es potencial es el de mayor impacto directo , ya que el sistema de enfriamiento es abierto, siendo el mayor caudal que compone la descarga total del sistema de efluentes, en el orden de 15000 m3/h..

Dado que hay contaminación preexistente en el curso de agua de captación para enfriamiento (Canal Dock Sud), todas las estadísticas que se muestran se basan en el concepto de aporte, es decir:

Aporte Total de Hidrocarburos = Hidrocarburos en la Salida – Hidrocarburos en la entrada

En función de las tres corrientes de aporte el aporte total se descompone en

Aporte Total de Hidrocarburos = Aporte ETP + Aporte LLOD + Aporte CW

La Tabla 2 adjunta muestra la evolución desde el año 2000 de los aportes de hidrocarburos en mg/l discriminados por las distintas fuentes

Tabla 2: Aporte de hidrocarburos totales en mg/l discriminados por fuentes

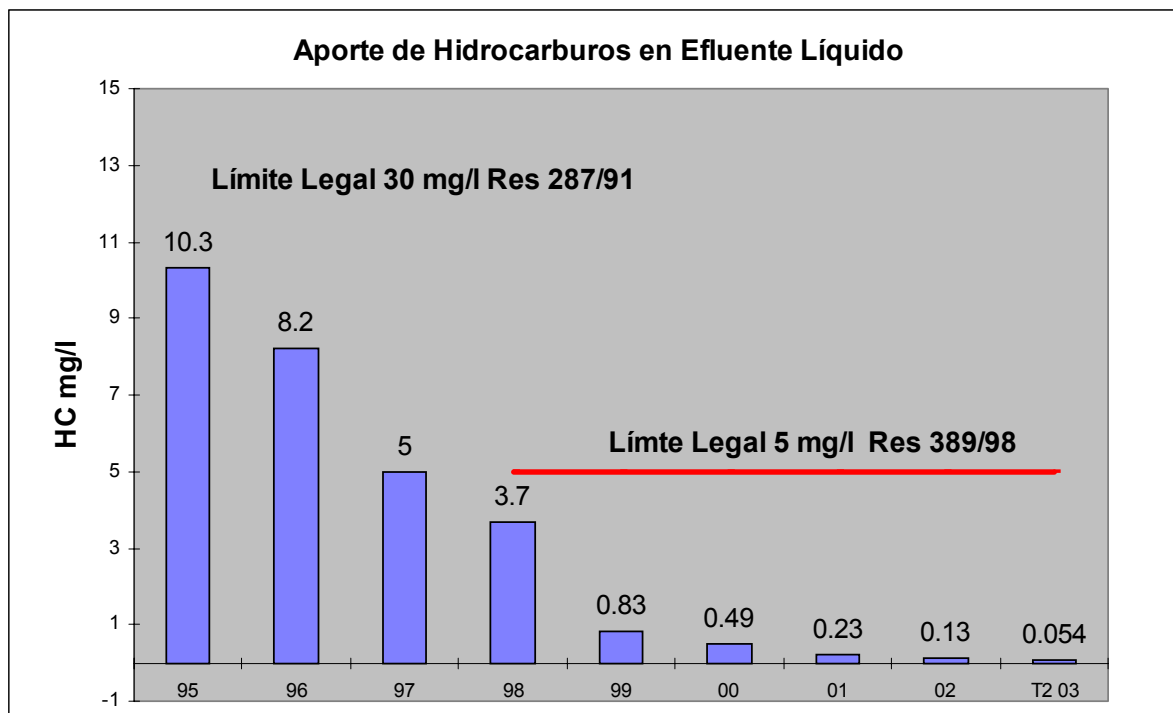
	2000	2001	2002	Sem1 2003
<i>Agua de Enfriamiento (CW)</i>	0.26	0.03	0.02	0.0
<i>Planta de Tratamiento de Efluentes (ETP)</i>	0.15	0.15	0.02	0.02
<i>Agua de Lluvia (LLOD)</i>	0.08	0.05	0.08	0.03
<i>Total</i>	0.49	0.23	0.13	0.05

Como puede verse existe una clara tendencia de reducción en el aporte de hidrocarburos en los efluentes líquidos, los que está en línea con la Política de Reducción Progresiva de Emisiones de Shell CAPSA y su Sistema de Gestión Ambiental acreditado bajo norma ISO 14001. Por otro lado estos valores están muy por debajo de las 5 ppm que establece como límite la

Resolución 389/98 de la ex Administración General de Obras Sanitarias de la Provincia de Buenos Aires (AGOSBA)

Por otra parte es también evidente que el desarrollo y aplicación del fingerprinting para la detección de pequeños aportes en las corrientes de agua de enfriamiento redujo significativamente el aporte por esta corriente de un promedio de 0.26 ppm en el año 2000 a 0.02 ppm en el año 2002.

El gráfico adjunto muestra la evolución del aporte total de hidrocarburos desde el año 1995



6- Conclusiones

El empleo de técnicas de fingerprinting para la detección de hidrocarburos en los sistemas de efluentes líquidos es una técnica muy poderosa que le ha permitido a la Refinería Shell CAPSA

- Contar con una herramienta de identificación de aportes con un tiempo de respuesta que normalmente es menor a las 24 horas
- Definir un Plan de Monitoreo Preventivo de Equipos de Intercambio de Calor en base a criterios de riesgos
- Definir un Programa de Inspección de Equipos
- Sustentar una política de reducción progresiva de emisiones

7-Bibliografía

Henry, Charles B, Paulene O. Roberts, And Edward B. Overton. 1997. In International Oil Spill Conference ***Advancing Forensic Chemistry Of Spilled Oil: Self-Normalizing Fingerprint Indexes***

Final Report, 1999. ***Bioremediation of Unresolved Complex Mixtures in Marine Oil Spills.*** Marine Institute Fisheries Research Centre: Environment, Nuclear Safety And Civil Protection

Mondragón, José Luis, Lilia Castro Ortiz, Andrés Rosas Molina & María Cristina González Lozano. 2001. ***Forensic Geochemistry Studies for the Mexican Petroleum Industry.*** Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CP 07750 México, D.F.

Schumacher, D., 1996, ***Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments***, in D. Schumacher and M. A. Abrams, eds., Hydrocarbon migration and its nearsurface expression: AAPG Memoir 66, p. 71–89.

Payne, James R. and William B. Driskell, 1999. ***The Importance of Distinguishing Dissolved-Versus Oil-Droplet Phases in Assessing the Fate, Transport, and Toxic Effects of Marine Oil Pollution.*** Payne Environmental Consultants, Inc., Driskell and Associates

Prommer H., G.B. Davis, D.A. Barry, 2001. ***Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: field investigations and biogeochemical modeling.*** Organic Geochemistry 30 (1999) 423±435

Lyle G. Bruce and Gene W. Schmidt, 1994. ***Hydrocarbon Fingerprinting for Application in Forensic Geology: Review with Case Studies.*** AAPG Bulletin V 78 N11, 1994, pp 1692-1710
Bruce, L.G. and Schmidt, G.W. November, 1994. ***Hydrocarbon fingerprinting for application in forensic geology: review with case studies.*** American Association Of Petroleum Geologist Bulletin. 78: 1692-1720.

Leffler, W. L. 1985. ***Petroleum refining for the non-technical person.*** Penn Well Books: Tulsa, Oklahoma.

Stout, S.A., Uhler, A.D., Naymik, T.G., and McCarthy, K.J. June 1998. ***Environmental forensics - unraveling site liability***, Environmental Science & Technology.

Wigger, J. W. and Torkelson, B. E., 1997. ***Petroleum hydrocarbon fingerprinting - numerical interpretation developments***, International Petroleum Environmental Conference, San Antonio, Texas.

Zemo, D.A., Graff, T.E., and Bruya, J.E. 1993. ***The importance and benefit of fingerprint characterization in site investigation and remediation focusing on petroleum hydrocarbons.*** Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Houston, Texas.