

PROBLEMÁTICA AMBIENTAL GENERADA POR EL USO DE EMULSIÓN INVERSA EN PERFORACIÓN PETROLERA

Vardaro, Sergio; Videla, Silvina y Ercoli, Eduardo

Laboratorio de Bioprocesos - Facultad de Ingeniería - U.N. Cuyo

Calleja, Cecilia

Unidad de Negocio Argentina Oeste - Repsol YPF S.A.

Sinopsis

En la actualidad el mayor desafío que se presenta en la formulación de los fluidos de perforación es satisfacer las exigentes condiciones de altas temperaturas y presiones, evitando a la vez, dañar el medio ambiente. Los componentes de los fluidos de perforación deben seleccionarse de manera que cualquier descarga de lodo o de recortes tenga el mínimo impacto sobre el medio ambiente. La preservación del medio ambiente constituye una importante preocupación en la investigación y el desarrollo de los fluidos de perforación hoy en día.

Existen en la operación de perforación diferentes formulaciones de productos químicos utilizados para enfriar el trépano y arrastrar fragmentos de roca provenientes de la perforación. Estos químicos, denominados lodos de perforación, pueden estar constituidos en base acuosa o en base de petróleo. Entre estos últimos se encuentran los denominados emulsiones inversas. En Argentina actualmente se está utilizando este tipo de formulación debido a las ventajas técnico-económicas que brinda. Luego de ser utilizados los lodos de perforación, parte son recuperados para su reutilización y el resto se elimina como un residuo denominado cuttings. Los principales componentes de la emulsión inversa son fuel oil, NaCl, Na₂CO₃ y emulsificantes que dificultan el tratamiento de los cuttings por técnicas convencionales.

Este estudio tiene como objetivo determinar el contenido químico de este tipo de formulación y los problemas relacionados con el medio ambiente ya sea por su peligrosidad o por sus características. Se analizan además las técnicas analíticas actualmente utilizadas. La identificación y cuantificación de los compuestos ambientalmente peligrosos nos ha permitido definir dos alternativas para resolver la problemática producida por cuttings. Una es la utilización de una combinación de técnicas físico-químicas y biológicas, mientras que otra alternativa es el diseño de formulaciones de lodos que permitan cumplir con los objetivos operativos y no dañar el medio ambiente.

Introducción

Dentro de la gran variedad de lodos utilizados para la perforación de pozos petroleros se encuentran los lodos de perforación a base de petróleo.

Existen dos tipos principales de sistemas:

- a) Lodos de aceite; que contienen menos del 5% en agua y contiene mezclas de álcalis, ácidos orgánicos, agentes estabilizantes, asfaltos oxidados y diesel de alto punto de llama o aceites minerales no tóxicos. Uno de sus principales usos es eliminar el riesgo de contaminación de las zonas productoras. Los contaminantes como la sal o la anhídrita no pueden afectarlos y tiene gran aplicación en profundidad y altas temperaturas.
- b) Emulsiones inversa: contiene más del 50% en agua, que se encuentra contenida dentro del aceite mediante emulsificantes especiales; este lodo es estable a diferentes temperaturas.

Este tipo de sistema ha sido el mas utilizado en la operación de perforación en los últimos tres años en numerosos yacimientos Argentinos.

Este tipo de lodos está compuesto por:

1. Gas oil / fuel oil: el gasoil no es una sustancia química definida siendo en cambio, una mezcla compleja de diferentes hidrocarburos cuyo número de átomos de carbono se encuentra entre C_{10} – C_{21} . En esta mezcla de hidrocarburos los más importantes por su toxicidad y persistencia en el medio ambiente son los Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares, los cuales se encuentran entre un 25 a 35% de la composición total del gasoil (ASTM E1739 –95).
2. Cloruro de Sodio y carbonato de sodio: se utilizan como densificantes. Si bien no son sales tóxicas, debido a las altas concentraciones que se utilizan en la industria petrolera, provocan la salinización del suelo donde se los disponen. Este pierde su capacidad para utilizarlo como suelo agrícola.
3. Emulsificantes: los emulsionantes utilizados pueden contener en algunos casos compuestos orgánicos clorados y/o compuestos de difícil degradación natural.

Desarrollo

Determinación de la composición del cutting

Si bien es conocida la formulación de los lodos de emulsión inversa, se realizó una evaluación de los componentes presentes en los recortes provenientes de la perforación. Esto tiene como fin determinar los compuestos peligrosos contenidos en el residuo y sus concentraciones.

Para el análisis químico se tomaron diferentes muestras de cuttings provenientes de lodos de emulsión inversa. Se analizaron mediante las técnicas de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) método EPA 418.1, BTEXs (determinación de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) y Caracterización de Hidrocarburos por el método EPA 8015 B, Metales pesados extraíbles método EPA 1310 A (extracción) EPA serie 7.000 (cuantificación) y Metales pesados totales por el método EPA 3050 D (extracción) EPA serie 7.000 (cuantificación)

Mediante la utilización de estas técnicas podemos obtener información sobre las concentraciones de las diferentes fracciones de hidrocarburos presentes, la concentración relativa de compuestos livianos y las concentraciones de metales en las muestras. Además de estas variables se analizó la conductividad mediante la técnica propuesta por la USDA en la Guía para la evaluación de la calidad y salud del suelo, la concentración de sodio mediante EPA 3050B y EPA 7770, el pH utilizando ISO 10390/94 (E) y la humedad dada por ASTM D2216-71.

Se presentan en las siguientes tablas valores a modo de ejemplo de las diferentes variables analizadas en una muestra de cutting:

Tabla 1. Concentración de Hidrocarburos Totales del petróleo.

Muestra	Concentración de HTP (mg/Kg.)	Límite de detección de la técnica (mg/Kg.)
Cutting	193500	160

Como se observa en la tabla 1 los cuttings originados por lodos de emulsión inversa poseen una alta concentración de hidrocarburos totales, tomando valores de 15 al 20 % en peso de HTP en la muestra. Este nivel supera ampliamente cualquier límite de limpieza fijado por entes reguladores provinciales y nacionales. Por esta razón este residuo no puede ser dispuesto como en el caso de un cuttings originado por lodos de base acuosa.

En la siguiente tabla se presenta la caracterización de los componentes presentes en una muestra de cuttings.

Tabla 2. Caracterización de Hidrocarburos.

Número de átomos de Carbono	% Parafina	% de la suma de Isoparafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos
7	0,0	0,4
8	0,4	0,7
9	1,8	3,3
10	1,5	6,9
11	4,2	12,1
12	3,9	7,2
13	3,7	6,8
14	3,3	4,1
15	2,8	3,4
16	2,4	2,3
17	2,0	2,3
18	1,7	3,0
19	1,8	2,9
20	1,5	2,3
21	1,2	2,3
22	1,0	1,6
23	0,7	0,8
24	0,6	0,3
25	0,6	0,1
26	0,5	0,2
27	0,4	0,1
28	0,3	0,1

La representación de la distribución de los componentes del cuttings puede apeciarse en el siguiente gráfico:

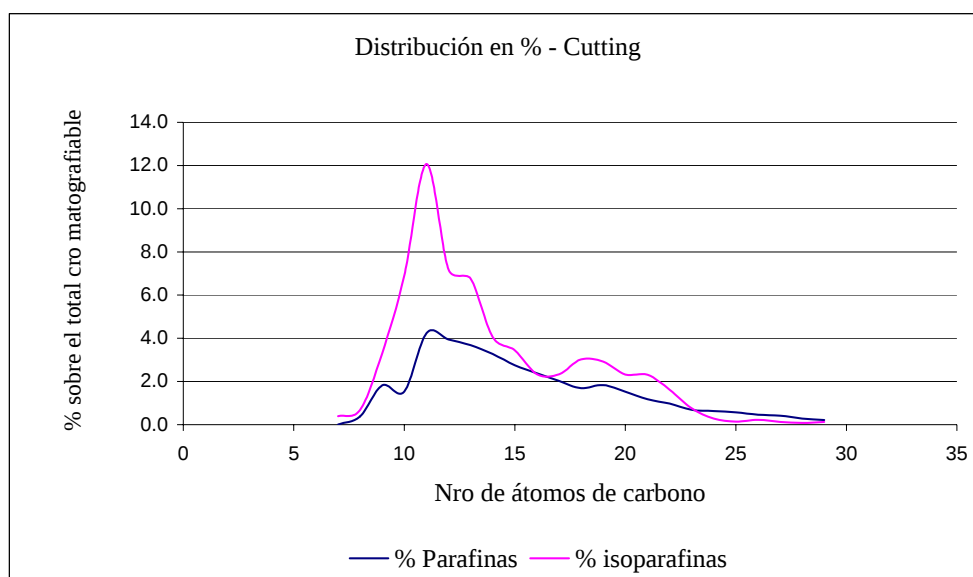


Figura 1. Distribución de los componentes presentes en el cuttings ejemplo.

El espectro obtenido tiene las características de un gasoil, donde el mayor porcentaje de parafinas e isoparafinas se obtiene para un compuesto de 11 átomos de carbono. La fracción analizada, que corresponde a los compuestos que destilan hasta 300 °C y representa el 75 % de los compuestos presentes, se distribuye de la siguiente forma:

Tabla 3. Distribución de los compuestos en la muestra analizada.

Muestra	Destilables a 100°C	Destilables a 200°C	Destilables a 300°C	Residuo a 300°C
Cutting	24 %	40 %	11 %	25 %

La composición de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4. Determinación de BTEXs.

Compuestos	Cutting (mg/Kg.)	Límite de detección (mg/Kg)
Benceno	0.5	0.002
Tolueno	4.6	0.002
Etilbenceno + Xilenos	47	0.003

La concentración de Etilbenceno y de los Xilenos se presenta como la suma de los compuestos debido a que el equipo disponible para el análisis entregó el resultado como la suma de ellos.

Para los compuestos volátiles determinados, la Ley de Residuos Peligrosos 24501, Decreto 831/93, presenta los siguientes niveles guía:

Tabla 5. Valores referencia Ley de Residuos Peligrosos 24501, Decreto 831/93.

Compuestos	Uso Agrícola	Uso Residencial	Uso Industrial
Benceno (mg/Kg)	0.05	0.5	5
Tolueno (mg/Kg)	0.1	3	30
Etilbenceno (mg/Kg)	0.1	5	50
Xilenos (mg/Kg)	0.1	5	50

Se observa que en la muestra las concentraciones de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos superan los niveles guía para el uso Agrícola y Residencial de acuerdo a lo que fija la Ley de Residuos Peligrosos. Estos niveles no superan los valores de referencia para uso industrial.

El análisis de metales pesados se realizó como metales totales y metales extraíbles o lixiviables, obteniendo los siguientes valores:

Tabla 6. Metales Pesados extraíbles.

Metales	Cutting (mg/kg)	Límite de detección (mg/l)
Cr (total)	ND	1
Cd (total)	ND	0.1
Pb (total)	ND	0.03
Ba (total)	0.4	0.04
As (total)	ND	0.2
Hg (total)	< 0.004	0.001

ND: no detectado.

Tabla 7. Metales Pesados Totales.

Metales	Cutting (mg/Kg.)	Límite de detección (mg/Kg.)
Cr (total)	11	-----
Cd (total)	ND	3
Pb (total)	59.2	10
Ba (total)	680	-----
As (total)	1.5	-----
Hg (total)	ND	0.5

Tabla 8. Valores referencia Ley de Residuos Peligrosos 24501, Decreto 831/93.

Metales	Uso agrícola (mg/Kg.)	Uso residencial (mg/Kg.)	Uso industrial (mg/Kg.)
Cr (total)	750	250	800
Cd (total)	3	5	20
Pb (total)	375	500	1000
Ba (total)	750	500	2000
As (total)	20	30	50
Hg (total)	0.9	2	20

Tabla 9. Técnicas utilizadas.

Metales	Tratamiento de muestra	Técnica para la determinación
Cromo	EPA 3050 B	EPA 7190
Cadmio	EPA 3050 B	EPA 7130
Plomo	EPA 3050 B	EPA 7420
Bario	EPA 3050 B	EPA 7080 A
Arsénico	EPA 7062	EPA 7062
Mercurio	EPA 7071 A	EPA 7071 A

La concentración de metales pesados se encuentra por debajo de los límites establecidos por la ley de residuos peligrosos.

A continuación se detallan los valores observados en la conductividad, concentración de Sodio, humedad y pH:

Tabla 10. Conductividad, concentración de Sodio, humedad y pH.

Conductividad (soil quality test kit guide)	34.5 mS/cm
Na ⁺ (técnica EPA 3050B, EPA7770)	10900 mg/Kg.
Humedad (ASTM D2216-71)	12 % p/p
pH (ISO 10390/94)	9.9

De los resultados obtenidos podemos concluir que la concentración de Hidrocarburos Totales del Petróleo posee un nivel elevado, complicando el tratamiento y disposición de este residuo. Los componentes de esta muestra tienen las características de un gasoil, donde el mayor porcentaje de parafinas e isoparafinas se obtiene para un compuesto de 11 átomos de carbono. Se observa que en

la muestra las concentraciones de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos superan los niveles guía para el uso Agrícola y Residencial de acuerdo a lo que fija la Ley de Residuos Peligrosos. Estos niveles no superan los valores de referencia para uso industrial. La concentración de metales pesados se encuentran por debajo de los límites establecidos por la ley de residuos peligrosos. Existe un alto nivel de sodificación y salinización en la muestra, provocando valores elevados de conductividad y pH. La concentración de sodio presente en los cuttings varía de 9000 a 14000 mg/Kg. Las características del cutting analizado confirman que el origen de este residuo es un lodo de emulsión inversa.

Evaluación de los problemas ocasionados por la emulsión inversa

Previo a la emulsión inversa, se utilizaban lodos de base acuosa cuyos recortes se mezclaban con áridos y eran dispuestos en la locación.

La utilización de lodos de emulsión inversa en la operación de perforación generó en los repositorios de los yacimientos una condición inicial distinta para el tratamiento que se venía implementando.

La razón se debe a:

- Elevadas concentraciones de hidrocarburos totales presentes en el residuo.
- Elevados porcentajes de sales.

Uno de los problemas que presenta este residuo, al evaluar los posibles tratamientos, es la concentración y composición salina del mismo. Un incremento en la salinidad solubiliza compuestos químicos tóxicos por alteración del equilibrio de cambio iónico, aumentando complejos solubles y disminuyendo la actividad microbiológica.

Para tratar los cuttings generados, previo a la utilización de la emulsión inversa, se aplicaron técnicas biológicas que permiten alcanzar los límites de limpieza fijados por las autoridades ambientales.

El tratamiento de cuttings mediante la técnica de Biopilas Aireadas implica mezclar este residuo, que se encuentra en fase lodo, con suelos afectados con hidrocarburos disponibles en los repositorios.

Debido principalmente a la humedad que posee el cuttings, las proporciones a utilizar son aproximadamente 1,5 partes de suelo a una de cuttings.

Otro inconveniente generado por la utilización de emulsión inversa es la alta concentración de HTP presente en el residuo. Previo a la emulsión inversa se trataban biológicamente suelos mezclados con cuttings en base agua con concentraciones iniciales de hasta 4 % en HTP. La formulación de emulsión inversa lleva al doble la concentración de HTP en el residuo, duplicando los tiempos de tratamiento biológicos, tomando ahora de 12 a 16 meses su tratamiento. Este incremento en el tiempo afecta a los repositorios provocando una reducción de superficies disponibles para el tratamiento de los residuos generados. Sumado a esto el tratamiento de suelos mezclados con cuttings salados cuya conductividad supera los 50 dS/m, incrementa la conductividad en las Biopilas hasta 80 dS/m.

Estas complicaciones generan una disminución en la eficiencia del tratamiento biológico utilizado en algunos yacimientos de la Argentina.

Análisis de alternativas para el tratamiento del cuttings

Para solucionar el problema ocasionado por la emulsión inversa se analizaron las siguientes alternativas:

1. **Lavado del cuttings y tratamiento biológico:** se analizó la factibilidad de eliminar el contenido de sal presente en el cuttings mediante lavados sucesivos con agua dulce, y una vez eliminada la salinidad, se evaluó la aplicación del tratamiento biológico. Como resultado de estos ensayos se concluyó que era factible realizar esta secuencia de técnicas pero requería una demanda muy alta de agua dulce. Por otro lado esta combinación de tecnologías aún está en fase de desarrollo.
2. **Modificar la formulación de la emulsión inversa,** reemplazando al NaCl por otro compuesto que cumpla la misma función en la perforación y que no afecte la actividad biológica en las biopilas y la supervivencia de la vegetación autóctona cuando se dispongan los suelos tratados. Se nos propuso evaluar la utilización como aditivo de fluido para perforación ácido fórmico cuya fórmula molecular es NaHCOO . Esta sal de Sodio tendría los mismos efectos nocivos que el Cloruro de Sodio. Además el Formiato de Sodio se utiliza habitualmente como conservante de alimentos, como salmonelecida en la industria avícola y porcina además de su uso en las industrias textil y del cuero. Por lo expuesto se concluyó que su aporte en los lodos de perforación puede disminuir o inactivar la flora microbiana impidiendo con ello la utilización de técnicas biológicas.
3. **Eliminar o minimizar en la formulación de lodos de perforación el contenido de NaCl:** Existen formulaciones de lodos menos dañinas para el medio ambiente, obteniendo una mejor disposición final y tratamiento de los residuos generados en esta operación.

Conclusiones

Los componentes de los fluidos de perforación deben seleccionarse de manera que cualquier descarga de lodo o de recortes tenga el mínimo impacto sobre el medio ambiente. La preservación del medio ambiente constituye una importante preocupación en la investigación y el desarrollo de los fluidos de perforación hoy en día.

A raíz de la evaluación realizada sobre la problemática ocasionada por los cuttings de emulsión inversa, el Laboratorio de Bioprocesos propuso a yacimientos de la provincia de Neuquén evaluar la implementación de nuevas formulaciones de lodos que minimizaran el porcentaje de sales.

Actualmente Perforación UELLL RepsolYPF, provincia de Neuquén, está utilizando lodos en base aceite con 100 % de gas oil sin fase acuosa saturada y sin presencia de sales. De esta manera se logró eliminar uno de los contaminantes presentes en la formulación de la emulsión inversa.

Además de esto se propuso utilizar una separación física en los cuttings para lograr disminuir el volumen de residuos y buscar otra alternativa para tratar el residuo que queda de la separación física sin afectar suelos empetrolados.

Otra propuesta realizada por personal de Perforación de RepsolYPF consiste en utilizar próximamente lodos en base agua durante la mayor parte de la perforación y utilizar en el último tramo lodos en base aceite (100 % de gasoil, sin fase acuosa saturada) debido a la incorporación de Petróleo al lodo. De esta manera se disminuiría gran parte de los cuttings afectados con Hidrocarburo.

Es importante considerar la implementación de reuniones periódicas dentro de las empresas entre los sectores de Medio Ambiente y Perforaciones con el fin de discutir y definir políticas que permitan cumplir los objetivos que persiguen cada área sin perjudicar al Medio Ambiente.

Bibliografía

Ley N° 1875 (t.o. ley 2267) de protección al medio ambiente decreto reglamentario N° 2656/99 (B.O. 17/09/99) provincia del Neuquén.

ASTM E1739-95. Standard Guide for Risk – Based corrective action applied at petroleum release sites (pag. 12 – 20).

Diagnóstico de la Calidad y Salud del suelo (USDA 1999).

Gestión integral de residuos sólidos. George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel A. Vigil. Volumen II.

Fluidos de perforación - Ciclo del lodo en un pozo. Schlumberguer.
<http://www.seed.slb.com/es/watch/mud/cycle.htm>

Oilfield Review – Lodos en Base Aceite. Setiembre 2002.

Fluidos Ignífugos. Pedro Albarracín Aguillon. INGELUB SA. Ingenieros de lubricación Ltda- Enero 15 de 2003 Medellín Colombia. Bentonita. <http://www.ucm.es/info.htm>

Development and Application of Molecular Modeling Techniques for the Characterization of Porous Materials. Susana Figueroa Gerstenmaier. Tarragona, October 2002.

Perforación de pozos de petróleo universidad de las Américas - Colombia.
http://zeus.uamerica.edu.co/perforacion/uno_indice.htm

Disposal of oil-based cuttings report RF-98/097, Dr. Simon Cripps - Kåre Netland.

Guía ambiental para la disposición de desechos de perforación en la actividad petrolera,
<http://www.mem.gob.pe/wmem/legisla/aa/guiadisposidesechos.pdf>

Gestión de Residuos Tóxicos. Tratamiento, eliminación y recuperación de suelos. La Grega. Capítulo 12. Métodos térmicos.

Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. Harry Freeman. Capítulo 8. Thermal Processes.

CEPIS Hojas de divulgación técnica N° 17. Método sencillo del análisis de residuos sólidos. Dr. Kunitoshi Sakurai.

Incineración de residuos. Víctor Gutiérrez Avedoy. Presentación en el Diplomado Internacional en Restauración de Suelos Contaminados.

Test Methods SW – 846 on –line. Capítulo 13. Incineración.

Seminario La Gestión Integral De Los Residuos Sólidos. Asociación para el Estudio de los Residuos Sólidos (ARS, Buenos Aires, AR). International Solid Waste Association (ISWA, Copenhagen, NL).

CFR Title 40 Volume 18 (1999) Incisos 264.340 al 264.552.

CURRICULUM DE LOS AUTORES

SERGIO ANTONIO VARDARO

Es Ingeniero Químico egresado en setiembre de 2000 de la Universidad Tecnológica Nacional Regional Mendoza.

Estudiante de la Carrera de Posgrado en Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería, U.N. Cuyo.

En el año 2000 ingresa al Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería, U.N. Cuyo desempeñándose hasta la fecha en la Unidad de Ingeniería. Ha participado en diferentes proyectos de investigación y servicio a la industria.

MARIA SILVINA VIDELA

Ingeniera Química. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza 1996.

Estudiante del Doctorado en Ingeniería Bioquímica de la UNCuyo.

En 1997 ingresa al Laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería, UNCuyo desempeñándose hasta la fecha en la Unidad de Ingeniería.

Desde 1998 es Jefe de Trabajos Prácticos en Química Orgánica en la misma unidad académica.

EDUARDO CARLOS ERCOLI

Eduardo Carlos Ercoli es consultor en Biotecnología Ambiental con 28 años de experiencia en ciencia e ingeniería. Es considerado un experto en suelos contaminados con hidrocarburos. Es Doctor en Química y realizó sus estudios postdoctorales en la Universidad de Cornell. Ha dirigido un importante número de proyectos relacionados *a evaluación y tratamiento de suelos contaminados* para compañías petroleras, entre otras: Repsol-YPF, YPF S.A., Petrobras S.A., Astra C.A.P.S.A., Petrolera San Jorge S.A., Pérez Companc S.A., Pecom Energía SA, Empresa Petrolera Andina S.A. Ha dirigido 8 proyectos de Investigación y Desarrollo, -dos en cooperación internacional con Alemania-. Ha sido invitado por universidades, instituciones y gobiernos para desarrollar cursos avanzados, seminarios, talleres y conferencias en Argentina, España, Finlandia, Ecuador, Perú, Chile, Brasil y Bolivia. Ha sido representante argentino en eventos petroleros internacionales en tres oportunidades, uno como Presidente de Mesa Directiva en la especialidad Medio Ambiente en Perú. Es Profesor Titular en la Universidad Nacional de Cuyo y Profesor de los Cursos de Verano de la Universidad de Cantabria, España. Es Director del Instituto de Procesos de la Facultad de Ingeniería de la UNCuyo. Es investigador Categoría I. Es Profesor de la maestría en Ingeniería Ambiental y del Doctorado en Ingeniería de la Universidad mencionada. Es evaluador en la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de SECYT Argentina y en ocho universidades nacionales y dos gobiernos provinciales. Ha realizado más de 50 presentaciones en congresos y ha realizado 30 publicaciones científicas y técnicas. Ha realizado pasantía de estudio en UFZ, Alemania (1992, 1994, 1996 y 2000), Universidad de Maryland, USA (1996, 1998), MIT, USA (1999). Ha dictado 43 cursos de postgrado. Ha dirigido tesis doctorales y de maestría. Ha recibido becarios/pasantes de Argentina, España, Finlandia, Ecuador, Perú y Chile.

CECILIA CALLEJA

Ingeniera Química de la Universidad Nacional del Sur (1981).

Especialista en Industrialización del Petróleo de la Universidad de Buenos Aires (1985).

Especialista en Ingeniería Ambiental – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo (2001).

Actualmente se desempeña en el Área MASC de la UELLL Neuquén.