

ANÁLISIS DE LA IMPLEMENTACIÓN DE NANOMATERIALES EN DERRAMES
DE HIDROCARBUROS SEGÚN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA
AFECTADA EN COLOMBIA

JOSE LUIS GRASS MURILLO
DANIEL FELIPE QUINTERO QUINTERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA
2019

ANÁLISIS DE LA IMPLEMENTACIÓN DE NANOMATERIALES EN DERRAMES
DE HIDROCARBUROS SEGÚN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA
AFECTADA EN COLOMBIA

JOSE LUIS GRASS MURILLO
DANIEL FELIPE QUINTERO QUINTERO

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE
INGENIERO DE PETRÓLEOS

DIRECTORA:
KATHY MARGARITA DAZA BROCHERO
MSc. EN CIENCIAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

A Dios

Por haberme permitido cumplir mis logros y darme salud y sabiduría en el camino de ellos.

A mi madre Astrid Yolanda Quintero

Por su apoyo incondicional en toda circunstancia, por sus consejos, por el ejemplo brindando, motivándome siempre a ser una persona de valores y principios, pero más que nada, por su amor.

Te amo

A mi padre Fredy Antonio Quintero

Por los ejemplos de constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor demostrado para salir adelante y tomar las mejores decisiones con sabiduría y por su amor.

Te amo

A mi hermana Diana Karina Quintero

Por ser el ejemplo de una hermana mayor y de la cual aprendí aciertos y desaciertos, momentos difíciles y sobre todo como superarlos y darle una sonrisa a la vida.

Te amo

A el Grupo de Investigación en Tomografía

Gracias por el apoyo que me dieron por la oportunidad brindada, grupo que con el tiempo se convirtió en una familia, al ingeniero Nicolás Santos Santos por el ejemplo dado en nunca abandonar los sueños, a las ingenieras Alba Rocío Guerra y Silvia Marcela Sánchez por su liderazgo y enseñanza formándome como un profesional con valores, a Catalina Sáenz Blanco y Elizabeth Méndez, por su formación y forma diferente de ver la vida, motivándome siempre a ser mejor, guiándome en el camino correcto, a las ingeniera Sonia Sánchez, Jimena Gómez, Nathalie Correa y Kathy Daza por su compañía en este camino, regalando alegrías día a día, a los ingenieros Giovanni Serrano, Milton Arévalo, y el doctor Gustavo Fuentes, por su compañerismo, sus experiencias contadas y malos refranes, en definitiva gracias a todo el grupo por los buenos momentos vividos, estrés, enseñanzas y valores aportados en mi vida.

Daniel Quintero Quintero

DEDICATORIA

A Dios por permitirme cumplir otro sueño, por darme fortaleza cuando la necesité y por poner en mi camino a tantas personas maravillosas durante este proceso.

A mi madre **Gloria Murillo** por ser mi motor, mi polo a tierra y la mujer que más admiro en este mundo, por enseñarme a no rendirme ante las adversidades y a que nuestros logros son el producto de nuestro desempeño y sacrificio, pero sobre todo gracias por su amor y apoyo incondicional, este logro no sólo es mío sino tuyo también. Te Amo

A mi padre **Luis Grass** por su cariño y confianza depositada en mí, por sus consejos, regaños, comprensión y amor que hacen de mí una mejor persona.

A mi Hermana **Paola Grass** por ser mi cómplice, mi consejera, por cuidar y querer lo mejor para mí. Gracias por estar en los momentos de felicidad y tristeza y por apoyarme incondicionalmente, sé que siempre estarás para mí como yo para ti. Te quiero mucho.

A **Mayra Rojas** por enseñarme lo que es la amistad incondicional y sincera, la superación y las ganas de salir adelante. Gracias por tantos años de amistad, por los momentos alegres que hemos vivido y que siempre recordaré, que orgullo y privilegio siento de tener a alguien como tú en mi vida. Eres una persona maravillosa con el corazón más noble que he conocido.

A **MariaYunez** por la amistad y compañerismo que me brindo desde el primer momento que nos conocimos, gracias por los consejos y regaños, por darme apoyo y creer en mí cuando yo no lo hice. Siempre he admirado tu capacidad intelectual y sé que eso te llevara muy lejos y espero poder estar ahí celebrando tus triunfos.

Finalmente agradezco a todos quienes de una u otra forma estuvieron involucrados en mi proceso de formación, especialmente a **Yuly** y a **Zully** con quienes compartí la mayor parte de mi paso por la universidad, de la cual me llevo gratos recuerdos para toda mi vida. También a mi compañero de tesis **Daniel**, gracias por el compromiso, la paciencia y la buena actitud que tuvo para sacar adelante este proyecto.

José Luis Grass Murillo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos desarrollar nuestros proyectos de vida en sus aulas.

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos, a todo su cuerpo docente, administrativo y demás trabajadores por ofrecernos de lo mejor de sí mismos para con nuestra formación profesional.

A la Ingeniera **Kathy Margarita Daza Bochero** por guiarnos en este proceso, por su colaboración y buena disposición que permitieron la realización de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	21
1. OBJETIVOS	23
1.1 OBJETIVO GENERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. MARCO DE REFERENCIA.....	24
2.1 GENERALIDADES	24
3. VENTAJAS COMPETITIVAS Y APLICACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA.....	25
3.1 AMPLIO CAMPO DE ACCIÓN	25
3.2 INCREMENTO DE LA CALIDAD DE VIDA.....	25
3.3 INVERSIÓN A FUTURO	26
3.4 PRODUCTOS INNOVADORES Y MÚLTIPLES BENEFICIOS.....	26
4. PLAN NACIONAL DE CONTINGENCIAS CONTRA DERRAMES DE HIDROCARBUROS	27
5. NANOMATERIALES.....	30
5.1 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES	31
5.1.1 Basados en carbono	31
5.1.2 Basados en metales	31
5.1.3 Dendrímeros	31
5.1.4 Compuestos.....	31
5.2 CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU ESTRUCTURA	32
5.2.1 Nanomateriales de dimensión cero (0D).....	32
5.2.2 Nanopartículas.....	33
5.2.3 Nanoclusters	33
5.2.4 Nanocristales	33
5.2.5 Nanomateriales monodimensionales (1D)	33

5.2.6 Nanomateriales bidimensionales (2D)	34
6. PROPIEDADES DE LOS NANOMATERIALES	35
7. NANOMATERIALES PARA RESTAURAR DERRAMES DE HIDROCARBUROS	37
7.1 AEROGEL	38
7.1.1 Aerogeles de sílice	40
7.1.2 Aerogel a partir de cascarilla de arroz	42
7.1.3 Aerogel poliimida	44
7.2 MEMBRANAS	46
7.2.1 Membrana in situ de carbono con humectabilidad para separación selectiva de agua y crudo	47
7.3 ORGANOARCILLAS	51
7.4 DEGRADACIÓN DE ACEITE MEDIANTE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2	52
7.5 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ ULTRAVIOLETA (UV)	54
7.6 NANOMATERIALES MAGNÉTICOS	55
7.7 ESPONJA SUPERHIDROFÍLICA / OLEÓFOBA MAGNÉTICA PARA LA SEPARACIÓN CONTINUA DE AGUA Y CRUDO	58
7.8 NANO ESTRUCTURAS DE CARBON	59
7.8.1 Nanotubos de carbono (CNT)	59
7.8.1.1 Nanotubos de carbono dopados con diferentes cargas de nanopartículas de óxido de hierro	60
7.8.2 Grafito exfoliado	62
8. METODOS TRADICIONALES DERRAMES DE HIDROCARBUROS	65
8.1 BARRERAS PARA DERRAMES DE HIDROCARBUROS	65
8.1.1 Clasificación de las barreras	65
8.2 MÉTODOS TRADICIONALES PARA HACER ELIMINACIÓN DE MANCHAS DE CRUDO	66
8.2.1 Métodos para eliminación de hidrocarburos en aguas	66
8.2.1.1 Quemado “in situ”	66

8.2.1.2 Dispersión química	66
8.2.2 Métodos de limpieza en tierra	67
8.2.2.1 Recuperación manual	67
8.2.2.2 Recuperación mecánica.....	67
8.2.2.3 Limpieza con agua a presión	67
8.2.2.4 Incineración del crudo	68
8.2.2.5 Degradación natural.....	68
9. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES.....	69
9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	69
9.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	69
9.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	71
9.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	73
9.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	75
9.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	75
9.5 MICROSCOPIA DE PROXIMIDAD	77
9.5.1 Microscopía de efecto túnel (STM)	78
9.5.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	78
10. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES	80
11. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS SEGÚN LA ZONA AFECTADA.....	87
11.1 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS EN ZONAS FLUVIALES	89
11.1.1 Adhesión	89
11.1.2 Evaporación	90
11.1.3 Emulsificación	90
11.1.4 Esparcimiento	90
11.1.5 Dispersión	91
11.1.6 Disolución	91
11.1.7 Sedimentación	91

11.2 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS EN ZONAS TERRESTRES.....	91
11.2.1 Infiltración.....	92
11.2.2 Adherencia superficial.....	92
11.2.3 Biodegradación.....	92
11.2.4 Evaporación.....	92
12. ANÁLISIS DE LA IMPLEMENTACIÓN DE NANOMATERIALES PARA RESTAURAR ZONAS AFECTADAS POR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN COLOMBIA.....	93
13. IMPACTO DE LOS NANOMATERIALES APLICADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA.....	100
13.1 FACTORES EN LA IMPLEMENTACIÓN DE SOLUCIONES BASADAS EN NANOTECNOLOGÍA.....	101
13.1.1 Criterio de desempeño.....	101
13.1.2 Sinergias multifuncionales.....	103
13.1.3 Aspectos de ingeniería.....	103
13.1.4 Factor medioambiental.....	104
13.1.5 Aspectos de costos y viabilidad comercial.....	104
14. EVALUACIÓN DEL RIESGO.....	109
14.1 IDENTIFICACIÓN DEL PELIGRO.....	109
14.2 VALORACIÓN DE RIESGO.....	111
14.3 REVISION DE EVALUACION.....	112
14.4 EFECTOS SOBRE LA SALUD.....	113
14.5 FACTORES ASOCIADOS CON LA EXPOSICION.....	115
14.6 MEDIDAS PREVENTIVAS.....	115
14.7 EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL.....	121
14.7.1 Equipos de protección respiratoria.....	121
14.7.2 Protección ocular.....	123
14.7.3 Ropa de protección.....	124
14.7.4 Guantes de protección.....	125

14.8 EFECTOS SOBRE LA SEGURIDAD.....	127
14.9 VALORES AMBIENTALMENTE PERMISIBLES	128
14.10 RESIDUOS	129
15. MATRICES DE RIESGO.....	131
16. CONCLUSIONES	133
17. RECOMENDACIONES.....	135
BIBLIOGRAFIA.....	137
ANEXOS.....	151

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Perspectiva de la nanoescala, ejemplos de la nanoescala comparado con elemento con tamaños comunes	30
Figura 2. Esquema de caracterización de nanomateriales para limpieza de hidrocarburos	38
Figura 3. Aerogel de Sílice.....	41
Figura 4. Propiedades mecánicas del aerogel PI (a) Un aerogel PI doblado a forma de arco en un gran ángulo por puntas con los dedos. (b) Imágenes del aerogel PI, antes de la compresión, aplicándole compresión y después de liberar la presión.	44
Figura 5. Absorción de líquidos orgánicos por el aerogel PI. (a) Una capa de aceite fue absorbida por un aerogel PI completamente en segundos.....	45
Figura 6. Estudios de separación crudo / agua con aerogel PI. a) El aerogel PI se fijó entre dos tubos de jeringa, la mezcla de crudo y agua se colocó en el tubo superior de la jeringa. b) El agua permeó selectivamente a través del aerogel PI, mientras que el aceite se repelió y se mantuvo en el tubo superior de la jeringa. .	46
Figura 7. Membrana de separación con sistema de filtrado	47
Figura 8. (a) Imagen SEM de fibra de carbono. (b) ZnO-CFDM. (c) Vista ampliada de ZnO-CFDM. (d) Análisis de EDS de ZnO-CFDM (d).....	49
Figura 9. (a) Dispositivo de separación reversible de crudo / agua que contiene ZnO-CFDM fijado en el embudo de núcleo de arena. (b) Instantánea de la separación de la mezcla de tolueno / agua en modo de eliminación de agua (el tolueno se tiñó).	51
Figura 10. Experimento filtro de fibra de vidrio vs Membrana de TiO ₂	53
Figura 11. Indica la degradación del aceite en función del tiempo para dos muestras diferentes.	55

Figura 12. Imágenes TEM de óxido de hierro Fe_3O_4 (A) y óxido de hierro recubierto de sílice $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ (B) nanopartículas.....	57
Figura 13. Remoción de aceite de la superficie del agua por nanopartículas de núcleo cubierto de Fe_2O_3 , bajo un campo magnético.....	58
Figura 14. Separación de aceite-agua mediante esponja magnética	59
Figura 15. Tipos de nanotubos de carbono: (a) MWCNT y (b) SWCNT.	60
Figura 16. Uso de grafito exfoliado para la remoción de hidrocarburo.....	62
Figura 17. Proceso de eliminación de petróleo pesado en aguas superficiales con el MEG preparado. a) Aspecto del aceite flotando en la superficie del agua. b) se agregó MEG. c) MEG saturado con aceite separado por un pequeño imán. d) El agua limpia después de extraer el aceite del motor por MEG	64
Figura 18. Imagen de HRTEM a alta resolución de una lámina de grafeno obtenida por el método de síntesis en fase gas.	71
Figura 19. a) Imagen de carbón vítreo reticulado obtenida con el detector de electrones secundarios. b) Imagen de partículas de óxido sobre una placa de cobre obtenida con el detector de electrones retrodispersados.....	72
Figura 20. Principales modos de vibración en nanotubos de carbono a) RBM; b) banda D debida a su estructura grafítica.	74
Figura 21. Mecanismo termoiónico en el cual se generan electrones capaces de causar Rayos X.....	76
Figura 22. Esquema básico del funcionamiento de un AFM.....	79
Figura 23. Representación esquemática de las dos rutas para obtener nanopartículas	80
Figura 24. Esquema de una configuración de evaporación térmica	81
Figura 25. Esquema general del depósito químico en fase vapor (CVD)	82
Figura 26. Esquema general del proceso sol-gel.....	85
Figura 27. Proceso de transformación de una mancha de petróleo derramada en un cuerpo de agua.....	88
Figura 28. Número de casos totales de derrames de hidrocarburos reportados por año.....	94

Figura 29. Número total de casos por causa durante el periodo de estudio	96
Figura 30. Etapas del proceso donde se presentan los derrames de hidrocarburos	97
Figura 31. Afectación de recursos físicos por derrames de hidrocarburo	98
Figura 32. Afectación de recursos bióticos por derrames de hidrocarburo	98
Figura 33. Afectación de recursos socioeconómicos por derrames de hidrocarburo	99
Figura 34. Tipos de mascara	123
Figura 35. Tipos de protectores oculares.....	124

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Capacidad de absorción de nanotubos de carbono.....	61
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos usados para la síntesis de nanomateriales	86
Tabla 3. Clasificación de los hidrocarburos y los compuestos derramados	94
Tabla 4. Causas de derrames de hidrocarburos	95
Tabla 5. Capacidad de absorción de nanomateriales estudiados.....	101
Tabla 6. Comparación de efectividad entre mecanismos convencionales y nanomateriales.	107
Tabla 7. Riesgo de exposición a productos químicos vs tipos de trajes	125
Tabla 8. Uso de guantes para diferentes tipos de nanomateriales	126
Tabla 9. Matriz de riesgo	132

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Número total de casos reportados por departamento	151
Anexo B. Número total de casos reportados por año	151
Anexo C. Volumen total de hidrocarburos derramados por departamento	152
Anexo D. Volumen total de hidrocarburos derramados por departamento	153
Anexo E. Costos totales y anuales de contingencia por departamento	155
Anexo F. Causas de derrames de hidrocarburos por departamento	156
Anexo G. Afectación sobre recursos físicos, bióticos y socioeconómicos por departamento.....	157
Anexo H. Etapas del proceso afectadas por departamento.....	158

RESUMEN

TÍTULO: Análisis de la implementación de nanomateriales en derrames de hidrocarburos según las características de la zona afectada en Colombia.*

AUTORES: Daniel Felipe Quintero Quintero
José Luis Grass Murillo**

PALABRAS CLAVES: derrames, nanomateriales, Colombia, medio ambiente, matriz de riesgo, riesgo, seguridad y salud, contingencia, síntesis, caracterización, barreras mecánicas, petróleo, hidrocarburo, aceite, métodos tradicionales y absorción.

DESCRIPCIÓN:

Los derrames de hidrocarburos en Colombia, son causados por fallas técnicas de ingeniería o por acción de terceros.

Por consiguiente, la industria de los hidrocarburos ha diseñado diferentes métodos tradicionales para biorremediación, con el fin de evitar su propagación y que esta cause un impacto en el medio ambiente.

Con el avance tecnológico de nuestra sociedad actual y con los estudios experimentales basados en nanotecnología, realizando una investigación basada en la eficiencia de absorción de los nanomateriales tales como los aerogeles, los nanocompuestos magnéticos, las membranas, las organoarcillas, Nano-TiO₂ y las nanoestructuras de carbono, los cuales tienen una propiedad oleofílica e hidrofóbica que los caracteriza.

Los derrames en la actualidad son tratados por los planes de contingencia en Colombia, los cuales hacen uso de métodos tradicionales como las barreras mecánicas, presentando baja eficiencia en la restauración rápida de la zona afectada, se busca aprovechar la eficiencia de absorción de los hacia los hidrocarburos.

Los nanomateriales, están altamente limitados por el tamaño nano y el riesgo de exposición en los seres humanos, por eso se adelantan estudios para mitigar estos efectos, ya que se dice que estos mismo son el futuro de muchas industrias para aumentar la eficiencia de sus procesos.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Directora: Kathy Margarita Daza Brochero, MSc. en Ciencias.

ABSTRACT

TITLE: Analysis of the implementation of nanomaterials in oil spills according to the characteristics of the affected area in Colombia.*

AUTHORS: Daniel Felipe Quintero Quintero
José Luis Grass Murillo **

KEYWORDS: spills, nanomaterials, Colombia, environment, riskmatrix, risk, safety and health, contingency, synthesis, characterization, mechanicalbarriers, petroleum, hydrocarbon, oil, traditionalmethods and absorption.

DESCRIPTION:

Those of oil spills in Colombia are caused by technical engineering failures or by third parties. Therefore, the hydrocarbon industry has designed different traditional methods for bioremediation, in order to avoid its propagation and to cause an impact on the environment.

With the technological advance of our current society and with experimental studies based on nanotechnology, conducting research based on the absorption efficiency of nanomaterials such as aerogels, magnetic nanocomposites, membranes, organoarciallas, Nano-TiO₂ and nanostructures carbon, which have an oleophilic and hydrophobic property that characterizes them.

Spills are currently treated by contingency plans in Colombia, which make use of traditional methods such as mechanical barriers, presenting low efficiency in the rapid restoration of the affected area, seeking to take advantage of the absorption efficiency of the hydrocarbons.

Nanomaterials are highly limited by the size nano and the risk of exposure in humans, so studies are advanced to mitigate these effects, since it is said that these are the future of many industries to increase the efficiency of their processes.

*Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Directora: Kathy Margarita Daza Brochero, MSc. en Ciencias.

INTRODUCCION

Cuando un derrame de hidrocarburo se presenta, tiene efectos profundos e inmediatos en el medio ambiente y ecosistemas ya que son muchos y variados los procesos que comienzan a ocurrir, que hacen que el impacto que se produce sobre el entorno sea más o menos fuerte. Algunos factores y fenómenos tienen mayor influencia que otros, como la cantidad de hidrocarburo vertido, así como sus compuestos químicos, ya que cada crudo tiene propiedades diferentes, pero en su mayoría puede tener hidrocarburos aromáticos policíclicos que son muy tóxicos o en ocasiones benceno, que es cancerígeno.¹ Sin embargo, es importante tener en cuenta, como factor asociado al entorno, el sitio en donde el derrame sucedió, puesto que las características y condiciones ambientales presentes en el sitio del derrame definen la capacidad de absorber o no el impacto que el vertimiento puede producir.²

Los métodos generalmente empleados para contener el petróleo son tres. Estos incluyen barreras mecánicas, barreras neumáticas (aire) y barreras químicas, el sistema más utilizado es la barrera mecánica. Sin embargo, debe tenerse presente que la contención del petróleo es solamente una fase, quizás la más importante, de una operación completa, y que no existe un único método para combatir efectivamente derrames de petróleo. La contención se lleva a cabo simultáneamente con otras técnicas y con otros equipos para el control y limpieza de derrames de petróleo.³

¹ ITOPF Ltd. Consejo 13: Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino. [en línea]. En: Documento de información técnica. Londres. 2014. Disponible en: <http://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-13-effects-of-oil-pollution-on-the-marine-environment/>

² MIRANDA, Darío y RESTREPO, Ricardo. Los derrames de petróleo en ecosistemas tropicales- impactos, consecuencias y prevención. La experiencia en Colombia. [en línea]. International OilSpillConferenceProceeding. Piedecuesta, Santander. Mayo 2005, Vol. 2005, No. 1, pp. 571-572. Disponible en: <https://doi.org/10.7901/2169-3358-2005-1-571>

³ VERGARA, Ignacio y PIZARRO, Francisco. (1981). Control de derrames de petróleo. [en línea]. Versión preliminar. [Manual]. Santiago, Chile. Impreso en Naciones Unidas. Noviembre 1981. Cap. 5, pp. 116-118. Disponible en: file:///E:/Downloads/S33391V494M_es.pdf

En los últimos años la nanotecnología ha sido ampliamente utilizada en diferentes industrias, ya que permite la creación de nuevos materiales, dispositivos y sistemas, útiles y funcionales, mediante el control de la materia en la escala del nanómetro, y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas a escala de longitudes. Aunque la nanotecnología ha tenido un gran auge en la industria petrolera. El uso de los nanomateriales como método de control de derrames no ha tenido gran desarrollo, no obstante, este método es el que arroja mejores resultados a la hora de responder de forma efectiva a accidentes que involucren vertimiento de hidrocarburos pues su remoción es alrededor del 80-90% debido a que la porosidad de estos se encuentra sobre el 90% y presentan propiedades altamente hidrofóbicas y oleofílicas, pese a esto su mayor limitante es su costo ya que es muy elevado comparado con los métodos tradicionales.⁴

El presente trabajo busca revisar y analizar la síntesis y propiedades de estos nanomateriales con el objetivo de encontrar la viabilidad económica para su implementación y posterior auge como el mecanismo más eficaz para dar solución a la contaminación ocasionada por los derrames de hidrocarburos en las zonas terrestres y fluviales, con el fin de que los resultados obtenidos, permitan establecer un protocolo de uso de los mismos para cada tipo de emergencia que involucre vertimiento de crudo, y lograr reducir los impactos ambientales que este tipo de sucesos ocasiona al medio ambiente.

⁴ MINISTERIO DE EDUCACIÓN. Materiales y materias primas: Nanomateriales, Capítulo 12. [Guía didáctica] En Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Buenos Aires, Argentina. 2011, pp. 8-11. Disponible en: <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/nanomateriales.pdf>

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la implementación de nanomateriales como alternativa de método de contingencia en derrames de hidrocarburos según las características de la zona afectada en Colombia.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar revisión bibliográfica de los nanomateriales como mecanismo de contención y limpieza en derrames de hidrocarburos, especificando los procesos y técnicas que se llevan a cabo para su implementación.
- Estudiar las propiedades y estructuras de los nanomateriales que los hacen más óptimos en la remediación de derrames de hidrocarburos, comparando su efectividad con los métodos tradicionales.
- Revisar los procesos de síntesis que se llevan a cabo para la obtención de nanomateriales, identificando puntos clave, que permitan disminuir los costos de producción de estos, logrando que estos métodos sean más accesibles.
- Identificar los efectos y evaluar los riesgos que se puedan presentar al trabajar y manipular nanomateriales.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 GENERALIDADES

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas.

Durante los próximos años se prevé que la demanda mundial de energía aumentará casi tanto como el 60%, esto representa todo un reto que puede ser satisfecho únicamente mediante avances en la ciencia y la tecnología energética. La industria necesita impresionantes descubrimientos fundamentales basados en la ciencia y la ingeniería.⁵ Los avances en la nanotecnología abren la posibilidad de ir más allá de las actuales alternativas para el suministro de energía mediante la introducción de tecnologías más eficientes y ecológicamente racionales. La nanotecnología se caracteriza por la colaboración entre diversas disciplinas, por lo que es intrínsecamente innovadora y más precisa que otras tecnologías.⁶

⁵ MOKHATAB, Saeid, ARAUJO FRESKY, Mariela y ISLAM, Rafiqul. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E&P. Society of Petroleum Engineers. Journal of Petroleum Technology. London. Abril 2006. Vol. 58, No. 4. Disponible en: doi:10.2118/0406-0048-JPT

⁶ ABDOLLAH, Esmaeili. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas Industry. [En línea]. Petrotech. Enero 11 - 15 de 2009. New Delhi, India. Disponible en: <http://law.uh.edu/faculty/thester/courses/Emerging%20Tech%202011/Application%20of%20Nanotech%20to%20Oil%20and%20Gas.pdf>

3. VENTAJAS COMPETITIVAS Y APLICACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA

El campo de la nanotecnología, y en particular el de los nanotubos de carbono es un campo reciente, (fueron descubiertos en 1991), que puede ofrecer soluciones en campos multisectoriales y multidisciplinarios y que tiene importantes implicaciones en ciencia y tecnología. Sus extraordinarias propiedades aseguran una revolución en los modos en que los materiales y productos van a ser obtenidos, siendo la investigación a nano escala de interés para diferentes industrias, con las siguientes aplicaciones:

3.1 AMPLIO CAMPO DE ACCIÓN

Debido a su naturaleza, la nanotecnología aplica en diferentes áreas con una gran versatilidad de aplicaciones. Lo anterior facilita encontrar una rama que pueda satisfacer a diferentes gustos e intereses de un emprendedor o inversionista.

3.2 INCREMENTO DE LA CALIDAD DE VIDA

Gran cantidad de avances en nanotecnología basan sus estudios en el incremento de la calidad de vida y en como favorecer al medio ambiente. La manipulación de la materia a este nivel permite crear soluciones para los principales problemas ambientales, de salud, de construcción, energía, etc., colocando a la nanotecnología como la industria con mayor proyección en impacto social y económico.

3.3 INVERSIÓN A FUTURO

Las oportunidades que se abren a diario hablan de una constante innovación y evolución; por ello, las inversiones realizadas en la actualidad son consideradas inversiones a futuro. La nanotecnología es una industria que día a día descubre nuevas formas de ser aplicada y por tanto de crear nuevos productos.

3.4 PRODUCTOS INNOVADORES Y MÚLTIPLES BENEFICIOS

Gracias a la naturaleza de la nanotecnología, las recientes aplicaciones y productos creados a partir de ella suelen tener soluciones innovadoras a problemas no resueltos anteriormente, o bien, ofrecer mejores resultados con un nivel de precisión o duración mayor. Hablar de un producto a base de nanotecnología, es hablar de soluciones “inteligentes”.

4. PLAN NACIONAL DE CONTINGENCIAS CONTRA DERRAMES DE HIDROCARBUROS

La constitución de Colombia del año 1991, en el artículo 79 el cual nos dice:

Todas las personas tienen derecho a gozar de un ambiente sano. La ley garantizará la participación de la comunidad en las decisiones que puedan afectarlo. Es deber del Estado proteger la diversidad e integridad del ambiente, conservar las áreas de especial importancia ecológica y fomentar la educación para el logro de estos fines.⁷

Partiendo de este artículo la población de Colombia ha tratado de prevenir y atender los accidentes, sean o no consecuencia de la acción, omisión o descuido de este, como derrames, incendios, choques, entre otros.

Con el fin de realizar esta misión en Colombia se creó el sistema nacional para la prevención y atención de desastres (SNPAD), que actúa en municipios, pueblos y veredas para ejecutar el plan nacional de prevención y atención de desastres (PNPAD), con esto se logra dar cumplimiento a Ley 46 de 1988 “Por la cual se crea el Sistema Nacional para la Prevención y Atención de Desastres, se otorgan facultades extraordinarias al presidente de la República”⁸, la cual es derogada por Decreto 919 de 1989 “Por el cual se organiza el Sistema Nacional para la Prevención y Atención de Desastres y se dictan otras disposiciones”⁹, en 1995 con el Decreto 2190 “Por el cual se ordena la elaboración y desarrollo del Plan Nacional

⁷ ALCALDÍA MAYOR DE BOGOTÁ D.C. Constitución Política de Colombia. Capítulo 3: de los derechos colectivos y del ambiente. Artículo 79. [En línea]. Asamblea Nacional Constituyente. Bogotá, Colombia. 1991. [Expedida el 04/07/1991]. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=4125>.

⁸ CONGRESO DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA. Ley 46 de 1988. “Por la cual se crea y organiza el sistema nacional para la prevención y atención de desastres, se otorga facultades extraordinarias al presidente de la República, y se dictan otras disposiciones”. Diario Oficial No 38.559. [En línea]. Bogotá, Colombia. 1988. [Expedida el 02/11/1989]. Disponible en: http://www.ideam.gov.co/documents/24024/26915/C_Users_hbarahona_Desktop_Monica+R_normas+pag+web_ley+46+de+1988.pdf/7990561a-63f5-4927-9c91-fad4e81383a7

⁹ ALCALDÍA MAYOR DE BOGOTÁ D.C. Decreto 919 de 1989. Ministerio Nacional de Colombia. “Por el cual se organiza el Sistema Nacional para la Prevención y Atención de Desastres y se dictan otras disposiciones”. Diario Oficial No 38.799. [En línea]. Asamblea Nacional Constituyente. Bogotá, Colombia. 1989. [Expedida el 01/05/1989]. Disponible en: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=13549>

de Contingencia contra Derrames de Hidrocarburos, derivado y Sustancias Nocivas en aguas marinas, fluviales y lacustres”¹⁰, se da inicio en Colombia a la creación de planes de contingencia contra los derrames de hidrocarburos y con el Decreto 321 de 1999 “Por el cual se adopta el Plan Nacional de Contingencia contra Derrames de Hidrocarburos, derivado y Sustancias Nocivas en aguas marinas, fluviales y lacustres”¹¹, dándole continuidad la importancia de planes de contingencia con la Ley 1523 de 2012, “Por la cual se adopta la política nacional de gestión del riesgo de desastres y establece el Sistema Nacional de Gestión del Riesgo de Desastres”¹², para complementar los planes de contingencia en el 2015 con el decreto 1076 de 2015 “por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible”¹³ Y en el 2018 con la resolución 1209 del 2018

Por la cual se adoptan los términos de Referencia Únicos para la elaboración de planes de contingencia para el transporte de hidrocarburos, derivados o sustancias nocivas de que trata el artículo 2.2.3.3.4.14 del decreto 1076 de 2015 y se toman otras determinaciones.¹⁴

Los planes de contingencia para el derrame de los hidrocarburos están reglamentados bajo las leyes, decretos y resoluciones del estado Colombiano por

¹⁰ MINISTERIO DEL INTERIOR. Decreto 2190 de 1995. “Por el cual se ordena la elaboración y desarrollo del Plan Nacional de Contingencia contra derrames de Hidrocarburos, Derivados y Sustancias Nocivas en aguas marinas, fluviales y lacustres”. Diario Oficial No 42.147. [En línea]. Bogotá, Colombia. Diciembre 14 de 1995. Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/images/BosquesBiodiversidadYServiciosEcosistemicos/pdf/Normativa/Decretos/dec_2190_141295.pdf

¹¹ MINISTERIO DEL INTERIOR. Decreto 321 de 1999. “Por el cual se adopta el Plan Nacional de Contingencia contra derrames de Hidrocarburos, Derivados y Sustancias Nocivas”. Diario Oficial No. 43.507. [En línea]. Bogotá, Colombia. Febrero 22 de 1999. Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/decretos/25-dec_0321_1999.pdf

¹² CONGRESO DE LA REPÚBLICA. Ley 1523 de 2012. “Por el cual se adopta la política nacional de gestión del riesgo de desastres y se dictan otras disposiciones”. Diario Oficial No. 48.411. [En línea]. Bogotá, Colombia. 2012. [Expedida el 24/04/2012]. Disponible en: http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley_1523_2012.html

¹³ PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA. Decreto 1076 de 2015. “Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible”. Diario Oficial No. 49523. [En línea]. Bogotá, Colombia. 2015. [Expedida el 26/05/2015]. Disponible en: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?dt=S&i=62511>

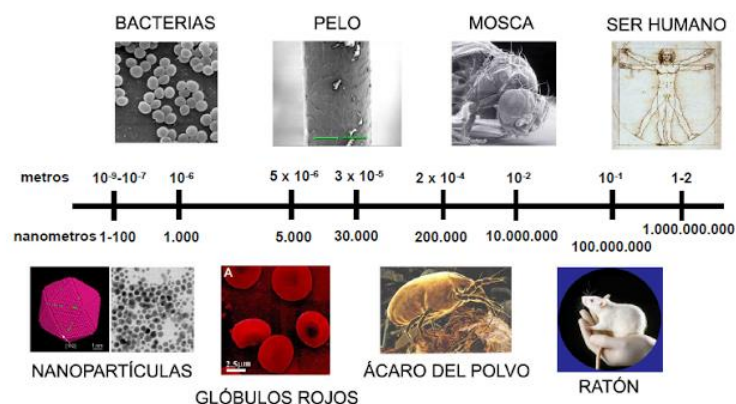
¹⁴ MINISTERIO DE AMBIENTEN Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 1209 de 2018. “por la cual se adoptan los Términos de Referencia Únicos para la elaboración de los planes de contingencia para el transporte de hidrocarburos, derivados o sustancias nocivas de que trata el artículo 2.2.3.3.4.14 del Decreto número 1076 de 2015 y se toman otras determinaciones”. Bogotá, Colombia. 2012. [Expedida el 29/06/2018]. Disponible en: <http://www.corpoboyaca.gov.co/cms/wp-content/uploads/2019/02/resolucion-1209-2018.pdf>

ende tienen que cumplir y actuar ante los derrames como se establece o de mejor manera, por esto mismo se acogen los métodos tradicionales de los derrames de hidrocarburos como método óptimo de solución, en Colombia el uso de los nanomateriales no tiene normativas vigentes por ende el uso de los mismo aun no sería legal, pero sin embargo el uso de este experimental ayudara con la gráfica de eficiencia versus tiempo, disminuyendo así el impacto ambiental causando por el derrame de hidrocarburo.

5. NANOMATERIALES

La nanotecnología nos da ciertos materiales a nano escala los cuales se conocen como nanomateriales cuya principal característica son sus dimensiones estructurales que están en el rango de los 1 a 100 nanómetros. La característica más importante de los nanomateriales es que cambian sus propiedades según se reduce el tamaño, es decir, algunos incrementan su conductividad eléctrica y calórica mejorándola, otros incrementan su resistencia, pueden presentar diferentes propiedades magnéticas e incluso pueden cambiar de color y reflejo de la luz cuando se reduce su tamaño a esta escala. Los nanomateriales además presentan una mayor superficie en relación a su masa, propiedad que les confiere una mayor capacidad de interacción con otros materiales y una mayor reactividad. Por tanto, los nanomateriales difieren en sus propiedades de los mismos materiales a una escala mayor. Debido a tales diferencias, los nanomateriales brindan oportunidades nuevas en ámbitos como la ingeniería, la tecnología de la información y la comunicación, la medicina y los farmacéuticos, por nombrar sólo algunos.

Figura 1. Perspectiva de la nano escala, ejemplos de la nano escala comparado con elemento con tamaños comunes



Fuente: COLONIA, Roberto. Nanomateriales. En: Roberto aula y mentor multimedia y web 2.0. [En línea]. 2012. Disponible en: <http://robmentorweb2.blogspot.com.co/2012/08/nanomateriales.html>

5.1 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES

La Agencia del Medio Ambiente (EPA) de EUA ha clasificado los nanomateriales actuales en cuatro tipos:

5.1.1 Basados en carbono. Estos nanomateriales están compuestos en su mayoría por carbono y suelen adoptar diferentes formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en diferentes campos de la ingeniería.

5.1.2 Basados en metales. Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.

5.1.3 Dendrímeros. Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas. Esta propiedad se podría utilizar también para la catálisis. Además, debido a que los dendrímeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.

5.1.4 Compuestos. Los compuestos combinan las nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas, como arcilla a nanoescala, ya se están añadiendo a numerosos productos, desde piezas de

automóviles a materiales de empaquetado, para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc.¹⁵

5.2 CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU ESTRUCTURA

Otra de las clasificaciones propuestas para los nanomateriales se divide con base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes.¹⁶ En cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Según la definición de nanomateriales no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los nanomateriales 3D, a menos que su estructura interna sea nanoestructurada. Por lo tanto, los nanomateriales 3D no serán incluidos para este estudio. La importancia de los nanomateriales viene determinada por la cantidad de posibles aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, el transporte de fluidos, almacenamiento de gases, compuestos orgánicos, energía, etc.¹⁷

5.2.1 Nanomateriales de dimensión cero (0D). Una estructura 0D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales y nanoclusters.

¹⁵ DIAZ DEL CASTILLO RODRIGUEZ, Felipe. Introducción a los nanomateriales. Capítulo 1: Nanotecnología. Facultad de estudios superiores. Departamento de ingeniería. Laboratorio de tecnología de materiales. UNAM. Cuautitlán Izcalli. 2012, pp 5-6.

¹⁶ POKROPIVNY, Vladimir & SKOROKHOD, Vladislav. Materials Science and Engineering C: Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. In: Elsevier. Vol. 27, No. 5-8. September, 2007, pp.27; 990.

¹⁷ MANN, Stephen, BURKETT, Sandra, DAVIS, Sean, FOWLER, Christabel, MENDELSON, Neil, SIMS, Stephen, WALSH, Dominic & WHILTON, Nicola. Sol-Gel Synthesis of Organized Matter. *Chem. Mater.* American Chemical Society. University of Arizona, Tuscon, Arizona. 1997, 9 (11), p.2300.

5.2.2 Nanopartículas. Define a todas las nanoestructuras 0D (sin importar el tamaño y la morfología), o aquellas que son amorfas y poseen una forma irregular. Su origen puede ser natural, semiconductor, metálicas, óxidos, fullerenos o puntos cuánticos. Sin embargo, una definición más exacta de nanopartícula es la de una nanoestructura amorfa o semicristalina, cuyo tamaño oscila entre los 10 nm y 1 μm . Durante la fabricación, las nanopartículas que forman los nanomateriales pueden ser de diferentes tamaños, que pueden variar en más de un 15% y aun así formar el nanomaterial sin afectar su diseño.

5.2.3 Nanoclusters. Al igual que las nanopartículas, poseen una estructura amorfa o bien semicristalina, pero son más pequeños que las nanopartículas; su diámetro oscila entre 1 y 10 nm. Además, los nanoclusters son sensibles a su tamaño y pueden ser más reactivos si se aumentan o se reducen proporcionalmente. Esta distinción es una simple extensión del término cluster que se utiliza en química organometálica para describir las jaulas moleculares de tamaños fijos.

5.2.4 Nanocristales. Son nanoestructuras monocristalinas, cuyo tamaño varía entre 1 y 30 nm. Los nanocristales semiconductores se conocen más comúnmente como puntos cuánticos.^{18,19}

5.2.5 Nanomateriales monodimensionales (1D). Tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos.^{20,21}

¹⁸ YU, Heng, LI, Jingbo, LOOMIS, Richard WANG WANG, Lin & BUHRO, William. Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. *Nature Mater.* 2003, Vol. 2, p.517.

¹⁹ TRINDADE, Tito, BRIEN, Paul & PICKETT, Nigel. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. *Chem. Mater.* American Chemical Society. 2001, 13 (11), p.3843.

²⁰ RAO & GOVINDARAJ. Nanotubes and Nanowires. [Enlinea]. Cambridge: RSC Publishing. 2005. ISBN 0-85404-832-4. Disponible en: <https://epdf.tips/nanotubes-and-nanowires-rsc-nanoscience-and-nanotechnology874056724e8b1e33dd98a8cabefc621b45229.html>

²¹ DRESSELHAUS, LIN, Yuming, RABIN, Oded, JORIO, Ado, FILHO, Souza, PIMENTA, Marcos, SAITO, Richihiro, SAMSONIDZE, Georgy & DRESSELHAUS, Gene. Materials Science and Engineering C :Nanowires and nanotubes. 2003. Vol 23, No. 1-2, p.129.

Nanohilos. Son estructuras cristalinas alargadas que destacan por sus propiedades conductoras o semiconductoras.²² Se han obtenido nanohilos de diversos materiales metálicos, semiconductores, óxidos, etc. En los últimos años, los nanohilos han mostrado especial interés científico debido a sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica y sensores.

Nanotubos. Un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco. Existen nanotubos sintetizados y caracterizados a partir de materiales laminares inorgánicos. Sin embargo, los más estudiados son los nanotubos de carbono (CNTs).^{23,24,25}

5.2.6 Nanomateriales bidimensionales (2D). Son los nanomateriales formados por capas muy finas: nanocapas o películas delgadas con áreas de tamaño indefinido y un espesor entre 1 y 100 nm. Como ejemplo más destacable se encuentra el grafeno ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades, posee el potencial suficiente para revolucionar la tecnología. Sus posibles aplicaciones se extienden a áreas muy diversas, que van desde la miniaturización de dispositivos electrónicos, a la elaboración de fármacos contra el cáncer en medicina²⁶.

²² DRESSELHAUS, LIN, Yu-Ming, KOGA, CRONIN, RABIN, BLACK & DRESSELHAUS. in Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, T.M. Tritt (ed.). Academic Press. San Diego, CA, 2001.

²³ YANG, WU, FAN y NANOSCI. Nanosci. Vol. 1. 2002, p.1.

²⁴ RAO, NATH & CHEETHAM. Inorganic nanotubes. Soc., Dalton Trans. 2003, p.1.

²⁵ TENNE, Reshef & ZETTL, Alex. Nanotubes from inorganic materials, in: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications. Springer. Berlin, 2001.

²⁶ NOVOSELOV, FALKO, Vladimir, COLOMBO, GELLERT, SCHWAB & KIM,. A roadmap for graphene. In: Nature. 2012, Vol. 490, No.7419.2012, p.192.

6. PROPIEDADES DE LOS NANOMATERIALES

Los nanomateriales tienen propiedades muy variadas dependiendo del tipo de nanomaterial y su estructura, en general pueden obtenerse propiedades específicas que no se logran con ningún otro material. Según el tipo de nanomaterial sus propiedades son:

- **Tamaño y forma:** los nanomateriales presentan un área superficial inversamente proporcional al tamaño, esto influye en su reactividad, si el tamaño del nanomaterial aumenta, el porcentaje de átomos presentes en la superficie de las mismas disminuye junto con su reactividad.
- **Porosidad:** se debe a la presencia de poros o de films porosos. Los poros se forman por aglomeraciones suaves (producidas con fuerzas de Van der Waals) entre nanopartículas mientras que los films porosos se forman por agregados (interacciones moleculares fuertes) entre las nanopartículas.
- **Cristalinidad:** esta propiedad puede cambiar con el tamaño de la partícula. Los nanomateriales pueden ser materiales amorfos, en los cuales no se mantiene un orden a lo largo de toda la estructura, o materiales cristalinos, donde se repite un arreglo regular dentro de la estructura del nanomaterial y pueden ser monocristalinas y policristalinas.
- **Propiedades térmicas:** la temperatura de fusión del material depende directamente del tamaño de la partícula, es decir, a menor tamaño de partícula menor temperatura de fusión, ya que los nanomateriales tienden a moverse con mayor facilidad a una temperatura más baja.

- Propiedades mecánicas: la dureza y la resistencia mecánica de los materiales cristalinos aumentan con la disminución del tamaño y varían de acuerdo a la estructura que presentan las partículas.
- Propiedades ópticas: a medida que el tamaño de las partículas se acerca al rango nanométrico, la longitud de onda de absorción de las nanopartículas disminuye y su capacidad de emisión de luz se incrementa. Asimismo, las nanopartículas metálicas se consideran como sustancias luminosas con saturación de color y poseen una fuerza de teñido por unidad de volumen de nanopartículas 100 veces mayor que los pigmentos orgánicos.
- Propiedades electromagnéticas: los nanomateriales que presentan altas constantes dieléctricas se utilizan en dispositivos electrónicos debido a que dicha constante tiende a aumentar considerablemente a medida que las partículas disminuyen su tamaño y se aproximan a los 20 nm.
- Hidrofilia / lipofilia: estos dos términos hacen referencia a la capacidad de algunos materiales para atraer hacia ellos el agua (hidrofilia) o el aceite (lipofilia), se busca que los nanomateriales tengan naturaleza lipofílica aprovechando propiedades como la mojabilidad, la atracción magnética, presencia de compuestos de sílice, entre otros que generan un ambiente de preferencia para la absorción de hidrocarburos.²⁷

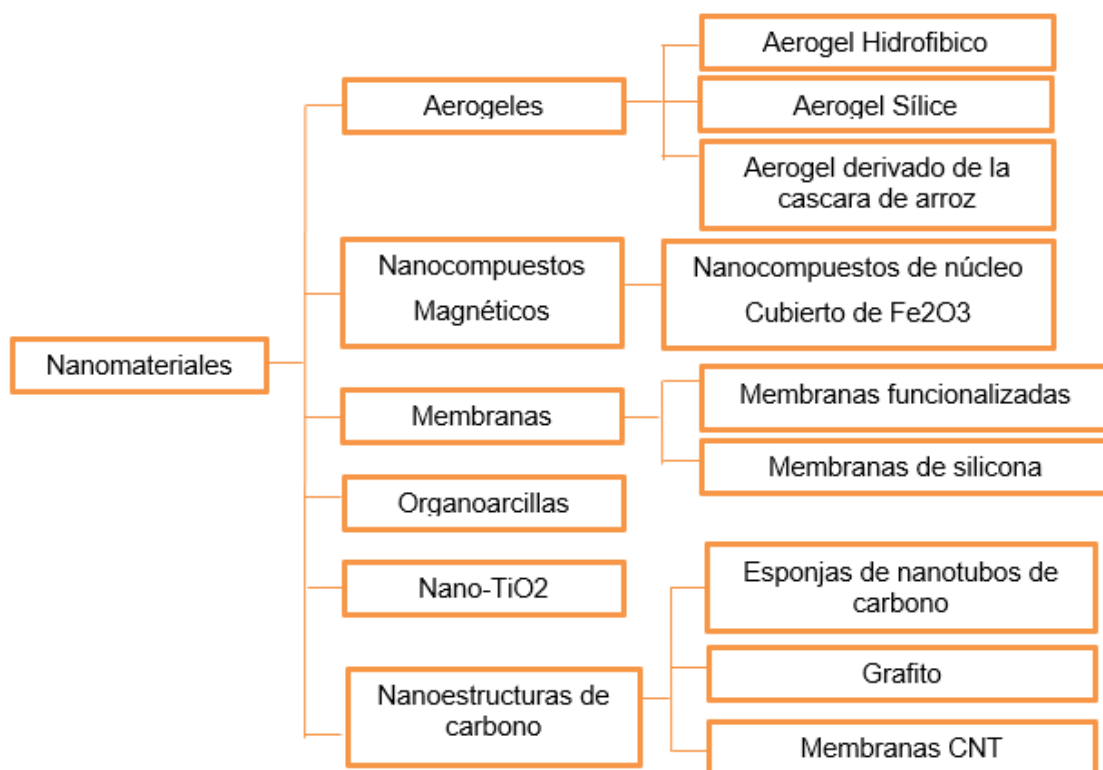
²⁷ DIAZ DEL CASTILLO RODRIGUEZ. Óp. cit.

7. NANOMATERIALES PARA RESTAURAR DERRAMES DE HIDROCARBUROS

Los derrames de hidrocarburo, han ocasionado contaminación en suelos y cuerpos de agua, esta contaminación está caracterizada por la persistencia en el ecosistema, a pesar de la degradación natural y/o antrópica a que puedan ser sometidos. Las técnicas convencionales para controlar o tratar derrames de hidrocarburos no son suficientes, dicho problema ha llevado a buscar alternativas y nuevas tecnologías que puedan ser más eficaces para controlar dichas situaciones. Actualmente se ha trabajado en el desarrollo de los nanomateriales como una mejor alternativa para la remediación de derrames de hidrocarburos, ya que posee propiedades hidrofóbicas y oleófilas haciéndolo un buen candidato para la separación de agua y petróleo. Estas características hacen parte de las propiedades intrínsecas del material debido a su composición química.

A continuación, se muestra la clasificación de los nanomateriales con base a la preferencia de absorber aceite, es decir oleofilicos, utilizados para la limpieza de hidrocarburos en casos de derrames.

Figura 2. Esquema de caracterización de nanomateriales para limpieza de hidrocarburos



Fuente: KHARISOV, Boris; DIAS, Rasika & KHARISSOVA, Oxana. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 122. October, 2014, pp.705–718. [Modificado por los Autores.]

7.1 AEROGEL

El aerogel es una sustancia coloidal derivada del gel, en el que el componente líquido es reemplazado por un gas, de modo que se obtiene un sólido de muy baja densidad ($0,003\text{g/cm}^3$), altamente poroso. Está compuesto por un 90,5%-99,8% de aire; esto lo hace mil veces menos denso que el vidrio y únicamente 3 veces más denso que el aire. Estas características son ideales para aplicaciones de sorción de

aceite que permiten una rápida absorción y flotación en el agua. Los aerogeles para la absorción de petróleo han sido objeto de intensas investigaciones en los últimos años. Estos se pueden preparar utilizando materiales inorgánicos, orgánicos sintéticos y biomateriales naturales.

El proceso de producción de aerogel se divide tradicionalmente en 3 pasos: formación de gel (reacción química, transformación de sol-gel), intercambio de disolvente y secado. A veces, se necesita algo de post-procesamiento (hidrofobización, recubrimiento, etc.). La forma del aerogel final se forma principalmente durante la formación del gel (por ejemplo, por moldeo). En el mismo paso, surge la microestructura del aerogel, por lo tanto, el principal requisito para el siguiente intercambio de disolvente y secado es preservar esta microestructura, así como la forma de la compactación y otros cambios. La formación de gel como tal usa principalmente las reacciones bien conocidas de materiales orgánicos y / o inorgánicos y puede realizarse basándose en los principios correspondientes proporcionados por la química. Al mismo tiempo, la preservación de la microestructura formada por la reacción es la clave y el principal desafío de la producción de aerogel.

Las propiedades tienen una fuerte dependencia de la composición del aerogel. Aun así, todos ellos tienen en común:

- Porosidad muy elevada para un sólido monolítico.
- Gran área superficial (hasta 3200m²/g).
- Baja densidad
- Baja conductividad térmica ($\approx 0,016\text{W/mK}$). Los aerogeles transparentes de sílica tienen la conductividad térmica más baja jamás encontrada en un material sólido.
- Índice de refracción muy bajo para un sólido ($\approx 1,0$).
- Baja constante dieléctrica (3-40GHz)
- Velocidad del sonido a través de él muy baja (70-100m/s).

- Son hidrofílicos, pero mediante tratamientos químicos se pueden convertir en hidrofóbicos.
- En general, buena resistencia a compresión.
- En general, mala resistencia a flexión. Se puede modificar mediante el dopaje con polímeros. En el caso de los x-aerogeles (aerogeles reticulados con polímeros) se puede lograr una flexibilidad parecida a la goma.

La diversificación y ampliación de la producción de aerogel está estrechamente relacionada con la disponibilidad y los costos de las materias primas utilizadas para su fabricación. Con respecto a los aerogeles de sílice, los silicatos orgánicos y el silicato de sodio (Na_2SiO_3) son los principales precursores. Sin embargo, el sílice se puede encontrar en diferentes tipos de biomasa (ceniza inorgánica), se han utilizado cenizas de diversos residuos biológicos (industriales) que contienen especies de sílice, como la cáscara de arroz,^{28,29} el bagazo,³⁰ la pizarra bituminosa,³¹ la mosca³² y la cáscara de trigo.³³ El color depende esencialmente de la composición: los de sílica (los más investigados hasta el momento) son transparentes con un tinte azul debido al efecto Rayleigh; los de carbono son totalmente opacos y negros; los de óxidos metálicos suelen ser un poco traslúcidos y con tonos que tiran a los amarillos, etc.

7.1.1 Aerogeles de sílice. Los aerogeles de sílice generalmente se derivan de sol-geles y tienen nanoestructuras con áreas de alta superficie ($500\text{-}1200\text{ m}^2/\text{g}$), y altas porosidades de hasta 95% - 99.5%. Estas características conducen a propiedades

²⁸ LI, Ting & WANG, Tao. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure, *Mater. Chem.* In: Elsevier. Vol. 112. No 2. December, 2008, pp.398–401.

²⁹ TANG, Qi & WANG, Tao. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying. *The Journal Supercritical Fluids* Vol. 35. No. 1. August, 2005, pp. 91–94.

³⁰ NAZRIATI, Nazriati, SETYAWAN, Heru, AFFANDI, Samsudin, YUWANA, Minta, WINARDI, Sugeng. Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying. *Journal of Non- Crystalline Solids*. In: Elsevier. Vol. 400. 2014, pp.6–11.

³¹ GAO, Gui Mei, LIU, Da Rui, ZOU, Hai Feng, ZOU, Lian Chun, GAN, Shu Cai. Preparation of silica aerogel from oil shale ash by fluidized bed drying. *Powder Technolgy*. In: Elsevier. Vol. 197 No.3. 2010, pp.283–287.

³² SHI, Fei, LIU, Jingxiao, SONG, Kai, WANG. Zhen Yu. Cost-effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying. *Journal of Non- Crystalline Solids*. In: Elsevier. Vol. 356. No. 43. September, 2010, pp. 2241–2246.

³³ LIU, Shi Wei, WEI, Qi, CUI, Su Ping, NIE, Zuo Ren, DU, Meng Hao, LI, Qun Yan. Hydrophobic silica aerogel derived from wheat husk ash by ambient pressure drying, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. In: Elsevier. Vol. 78. No.1. December, 2015, pp. 60–67.

únicas, tales como un índice de refracción pequeño (~ 1.05), una baja conductividad térmica, un módulo de elasticidad bajo, excelente acceso a la superficie interna y dispersión de luz controlable. Debido a las propiedades intrínsecas de este tipo de materiales nanoporosos, ha despertado un gran interés en la aplicación de ingeniería. Una aplicación relativamente nueva es el uso de un absorbente hidrofóbico para la limpieza de derrames de petróleo. En esta aplicación, el aerogel hidrófobo flota en la superficie del agua contaminada con aceite y absorbe selectivamente el aceite. El aerogel saturado de aceite se elimina por medios mecánicos. La ventaja de hacer que estos materiales sean hidrofóbicos es que van a tener mayor capacidad para absorber aceite en un entorno de agua. Estos materiales hidrofóbicos tienen la capacidad de absorción de aceite de 1 a 100 veces su peso. Sin embargo, cuando estos absorbentes se integran en un dispositivo o proceso, se pueden obtener capacidades mucho más altas. Las aplicaciones incluyen la limpieza de derrames de petroleros, derrames de combustible en puertos y contaminación de aguas subterráneas por material relacionado con el petróleo.

Figura 3. Aerogel de Sílice



Fuente: AEROGEL.ORG. Silica Aerogel: Silica Aerogel on a hand. [En línea]. 2017. Disponible en: <http://www.aerogel.org/?p=16>.

Este material exhibe un buen rendimiento en condiciones de limpieza de derrames de petróleo:

- Absorbe completamente el aceite en proporciones de aceite/aerogel de hasta 3.5, produciendo un sólido seco cuando se separa del agua.
- Forma una emulsión en proporciones de aceite/aerogel de 4.6-14, que se separa fácilmente del agua.
- Es extraíble y reutilizable por lo menos dos veces adicionalmente.
- Absorbe el aceite 40-140 veces mejor que el gel de sílice no funcionalizado.
- Tiene una mayor capacidad de absorción de aceite cuando no está en forma de polvo.
- Funciona igual de bien con la mezcla de diferentes crudos

7.1.2 Aerogel a partir de cascarilla de arroz. La cascarilla de arroz está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Adicionalmente, posee una gran variedad de compuestos inorgánicos, entre los cuales el dióxido de silicio (SiO_2), también llamado sílice, es su mayor constituyente. Por medio de un tratamiento térmico se pueden obtener cenizas de la cascarilla de arroz, las cuales están compuestas principalmente por dióxido de silicio. Los parámetros más importantes para el proceso de producción de cenizas de cascarilla de arroz son el tiempo y la temperatura, sin embargo, dependiendo de la configuración, otras variables pueden tener gran importancia.³⁴

Aunque no hay un procedimiento único para la producción de silicatos a partir de cascarilla de arroz, se sugiere un proceso basándose en las condiciones específicas del producto final que mejor se ajustan para la restauración de derrames de hidrocarburos. El proceso inicia en un reactor de lecho fluidizado (RLF) en el cual se expone la cascarilla de arroz a una temperatura de 475 °C durante un tiempo menor a 2 minutos. La característica principal de la pirólisis es una composición a la salida en la cual el contenido fijo de carbono es alto (~50 %p/p), en comparación

³⁴ TREVIÑO CARREÑO, Brenda y GÓMEZ DE LA FUENTE, Idalia. Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz. [Base de datos en línea]. Abril - junio. 2003. Revista Ingenierías. Universidad Autónoma de Nuevo León. 6(19), pp. 21-27. Disponible en: http://www.ingenierias.uanl.mx/19/pdf/obt_carac%20_carburo.PDF

con procesos de pirólisis más largos, donde el contenido de carbono es nulo, o un valor muy pequeño, en caso de estar presente.³⁵

La cascarilla de arroz pirolizada (CAP) se calienta a 800 °C en un ambiente de N₂ (300 mL/min) por 1 hora y luego en un ambiente de CO₂ (550 mL/min) por 2 horas. Posteriormente, se enfría hasta temperatura ambiente en N₂ y se calienta con un reflujo de 60 mL de una solución 1 Molar de NaOH por 2,5 horas para producir una solución de silicato de sodio (SSS). Se agrega gota a gota ácido fosfórico de concentración 1 Molar a temperatura ambiente con el objetivo de disminuir el pH de la SSS hasta 9. A continuación, se disuelve polietilenglicol (PEG) en la SSS por irradiación con ultrasonido a 80 W por 5 minutos, seguido de la adición gota a gota de más ácido para alcanzar un pH de 3,2. La mezcla se deja reposar por 10 minutos y se centrifuga a 7000 rpm por 2 minutos. Se obtiene un compuesto blanco el cual se lava con agua destilada usando ultrasonido (80 W) por 1 minuto. El proceso de lavado se repite dos veces, seguido del secado de los compuestos en un horno microondas de 800 W por 12 minutos. Finalmente, la muestra se calcina a 500 °C por 1 hora en un horno de mufla y se enfría a temperatura ambiente en un desecador.^{36,37}

Una vez finalizado el proceso se obtiene sílice con superficie específica alta. El valor obtenido de superficie específica es de 1018 ± 12 m² /g. Sin embargo, es importante recalcar que, dependiendo de cada etapa, este valor puede variar. También es importante notar que el valor obtenido de superficie específica depende fuertemente del pH que tiene la muestra al final de la segunda adición de ácido.³⁸

³⁵ SARANGI, Madhumita, NAYAK, Pratibindhya, Tanushree & TIWARI, Tanushree, Effect of temperature on nano-crystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash. Composites Part B: Engineering. In: Elsevier. Vol. 42 No.7. October, 2011, pp. 1994-1998.

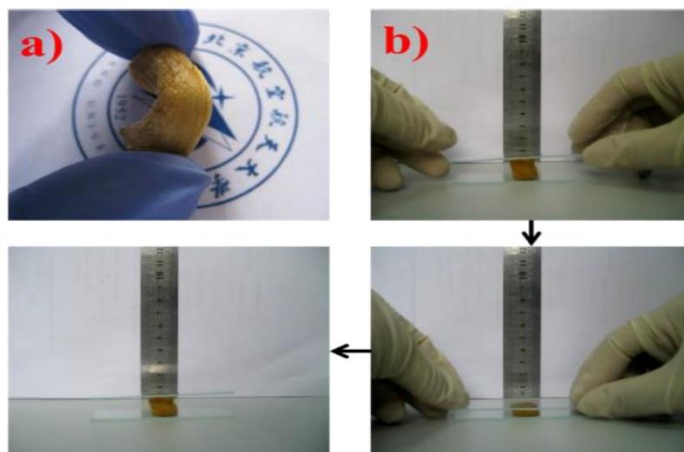
³⁶ LIOU, TzongHorng. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. Materials Science and Engineering: A. In: Elsevier. Vol. 364. No.1-2. January, 2004. pp. 313-323.

³⁷ DELLA, Possamai Viviana, KÜHN, Ingeborg & HOTZA, Dachamir. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. Materials Letters. In: Elsevier. Vol. 57. No.4. December, 2002, pp.818-821.

³⁸ LI, Dawei. CHEN, Dengyu. ZHU, Xifeng. Reduction in time required for synthesis of high specific surface area silica from pyrolyzed rice husk by precipitation at low pH. Bioresource Technology. In: Elsevier. Vol. 102. No.13. July, 2011. pp. 7001-7003.

7.1.3 Aerogel poliimida. Los aerogeles poliimida (PI) son ideales para la separación de agua y crudo ya que su método de síntesis es fácil, tiene una alta capacidad de absorción y bajo costo, lo cual lo hace un candidato atractivo para la separación de crudo y agua. La flexibilidad y la solides son factores importantes para absorber y separar el crudo del agua, el aerogel PI es elástico y puede doblarse en gran medida (figura 4a) y comprimirse hasta aproximadamente el 80% (figura 4b) durante muchas veces sin que se rompa, recuperando su forma casi original, lo que demuestra que posee una excelente propiedad mecánica.

Figura 4. Propiedades mecánicas del aerogel PI (a) Un aerogel PI doblado a forma de arco en un gran ángulo por puntas con los dedos. (b) Imágenes del aerogel PI, antes de la compresión, aplicándole compresión y después de liberar la presión.

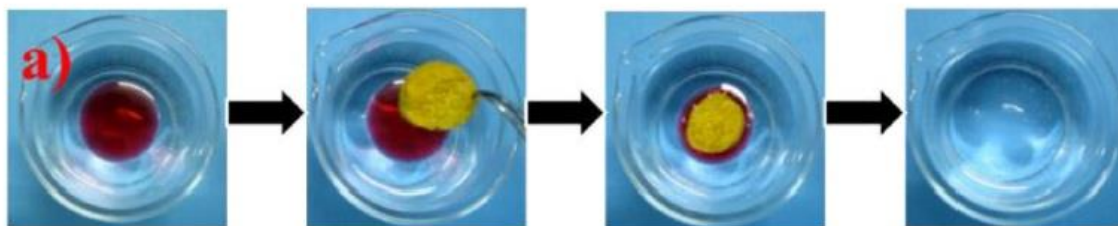


Fuente: JIN, Xu; XI, Tongdi; LIU, Xiaodan; WANG, Xiaoqi; SUN, Liang, & YANG, Qinghai. Facile synthesis of Polyimide Aerogel Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water. Institute of Petroleum Exploration & Development (RIPED). Society of Petroleum Engineers. PetroChina: Beihang University. October 2015.

Debido a su hidrofobicidad superficial, alta porosidad y estabilidad mecánica, el aerogel PI es un candidato ideal para la separación altamente eficiente de crudo y agua. Se estudió las propiedades de absorción del aerogel PI mediante el uso de aceite. Como se muestra en la figura 5, el aerogel PI puede adsorber selectivamente el aceite que flota sobre la superficie del agua en unos pocos segundos, dejando

una región transparente en la superficie del agua. Flotando en la superficie del agua, moviéndose libremente por el área del aceite, y cada vez que entra en contacto con el aceite, el aerogel PI absorbe instantáneamente la película de aceite y tiende a desplazarse al área restante de la película de aceite debido a su humectabilidad especial, que conduce a una capacidad única de flotación y limpieza, y que es particularmente útil para limpiar derrames de petróleo.

Figura 5. Absorción de líquidos orgánicos por el aerogel PI. (a) Una capa de aceite fue absorbida por un aerogel PI completamente en segundos.

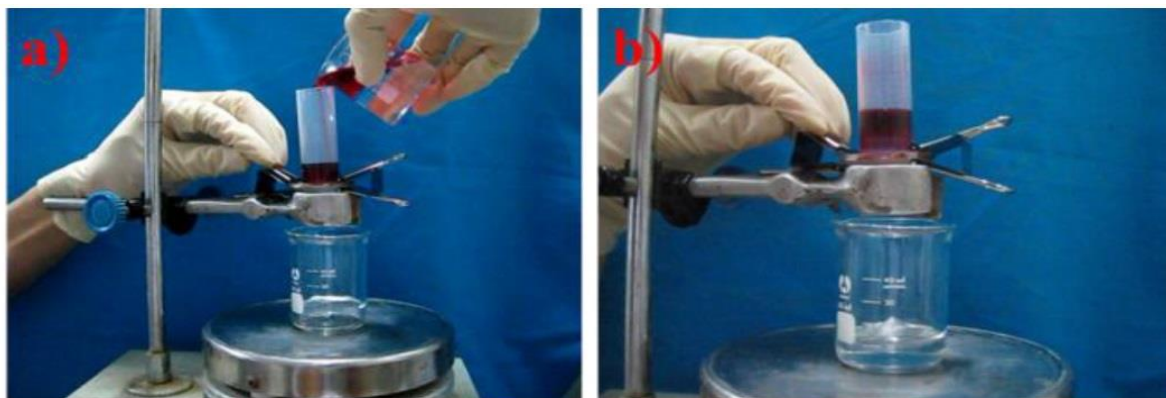


Fuente: JIN, Xu; XI, Tongdi; LIU, Xiaodan; WANG, Xiaoqi; SUN, Liang, & YANG, Qinghai. Facile synthesis of Polyimide Aerogel Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water. Institute of Petroleum Exploration & Development (RIPED). Society of Petroleum Engineers. PetroChina: Beihang University. October 2015.

Para probar la capacidad de separación de petróleo/ agua del aerogel PI, se han realizado una serie de estudios de prueba de concepto. El procedimiento de este experimento de separación aceite / agua se realizó como se muestra en la Figura 6. El aerogel PI se fijó entre dos tubos de jeringa. Se vertieron mezclas de petróleo y agua sobre la delgada lámina de gel de aire PI. El agua penetró rápidamente a través de la fina lámina de aerogel PI y se dejó caer en el vaso de precipitado. Mientras tanto, el crudo se conservó por encima de la lámina delgada. No se empleó ninguna fuerza externa durante el proceso de separación, solo su propio peso. Eso indica que el aerogel PI es un buen candidato en los tratamientos de agua industrial contaminada con petróleo y la limpieza de derrames de petróleo. No solo es capaz

de absorber y separar los aceites a temperatura ambiente, el aerogel PI también se puede usar en condiciones difíciles a mayores temperaturas.

Figura 6. Estudios de separación crudo / agua con aerogel PI. a) El aerogel PI se fijó entre dos tubos de jeringa, la mezcla de crudo y agua se colocó en el tubo superior de la jeringa. b) El agua permeó selectivamente a través del aerogel PI, mientras que el aceite se repelió y se mantuvo en el tubo superior de la jeringa.



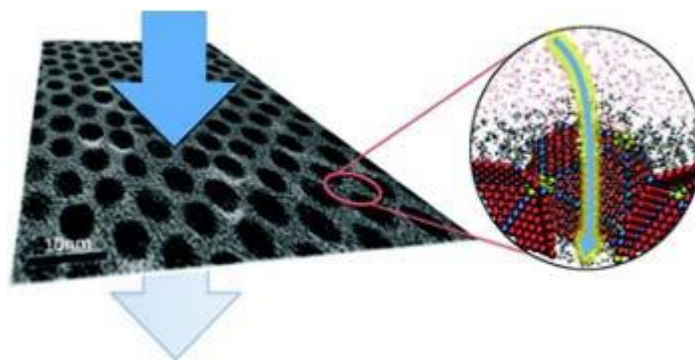
Fuente: JIN, Xu; XI, Tongdi; LIU, Xiaodan; WANG, Xiaoqi; SUN, Liang, & YANG, Qinghai. Facile synthesis of Polyimide Aerogel Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water. Institute of Petroleum Exploration & Development (RIPED). Society of Petroleum Engineers. PetroChina: Beihang University. October 2015.

7.2 MEMBRANAS

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado. La rápida expansión a partir de 1960 de la utilización de membranas en procesos de separación a escala industrial, ha sido propiciada por dos hechos, la fabricación de membranas con capacidad para proporcionar elevados flujos de permeado y la

fabricación de dispositivos compactos, baratos y fácilmente intercambiables para disponer de grandes superficies de membrana.

Figura 7. Membrana de separación con sistema de filtrado



Fuente: RAJAN. Nanotechnology in Groundwater Remediation. In. International Journal of Environmental Science and Development. Vol. 2. No. 3. June 2011.

7.2.1 Membrana in situ de carbono con humectabilidad para separación selectiva de agua y crudo. La tecnología de separación de membrana basada en humectabilidad ha sido considerada como uno de los métodos más efectivos y amigables con el medio ambiente para la separación de mezclas debido a las ventajas de ninguna transición de fase, eficiencia aceptable, bajo costo y fácil operación. La mayoría de los materiales de membrana se centran en dos tipos de propiedades de super humectación: hidrofobicidad e hidrofiliidad. Los materiales de membranas que muestran humectabilidad hidrofóbica/oleófila simultánea solo pueden eliminar el petróleo pesado del agua a través de la absorción selectiva y el transporte de petróleo. Sin embargo, las membranas hidrofóbicas/oleófilas se aplican únicamente a la mezcla de crudo pesado y agua, y pueden ser ensuciadas, o incluso bloqueadas por crudos altamente viscosos. Análogamente, las membranas hidrofílicas son capaces de separar mezclas ligeras de crudo y agua con una alta eficiencia de separación, pero no pueden aplicarse en la contaminación por petróleo pesado.³⁹ Por otra parte, vale la pena señalar que estas membranas

³⁹ LI, Hong Jian, CAO, Yi Ming, QIN, Jian Jun, JIE, Xing Ming, WANG, Tong Hua, LIU, Jian Hui, YUAN, Quan. Journal of Membrane Science. In: Elsevier. Vol. 279. No. 1-2. August, 2006, p.328.

hidrófilas tienden a estar sucias o incluso bloqueadas por impurezas sólidas y organismos biológicos en el agua, lo que afecta gravemente la eficacia de separación crudo-agua.⁴⁰ Por lo tanto, los dos tipos de membranas se han limitado en la aplicación práctica debido al dilema de la contaminación de la membrana y la selectividad de la separación. Se han desarrollado diversas estrategias para controlar el ensuciamiento de la membrana, una de ellas es el recubrimiento de polielectrolito que mejoran la propiedad de auto-recubrimiento de la membrana de separación. Los recubrimientos super hidrofóbicos funcionalizados con sales de amonio cuaternario (QAS) se sintetizan para obtener los funcionamientos antibacterianos y reducir la contaminación bacteriana. Los materiales foto catalíticos se utilizan para solucionar la contaminación de los colorantes solubles. Estas estrategias podrían resolver el ensuciamiento de los crudos viscosos y organismos que ensucian la membrana.

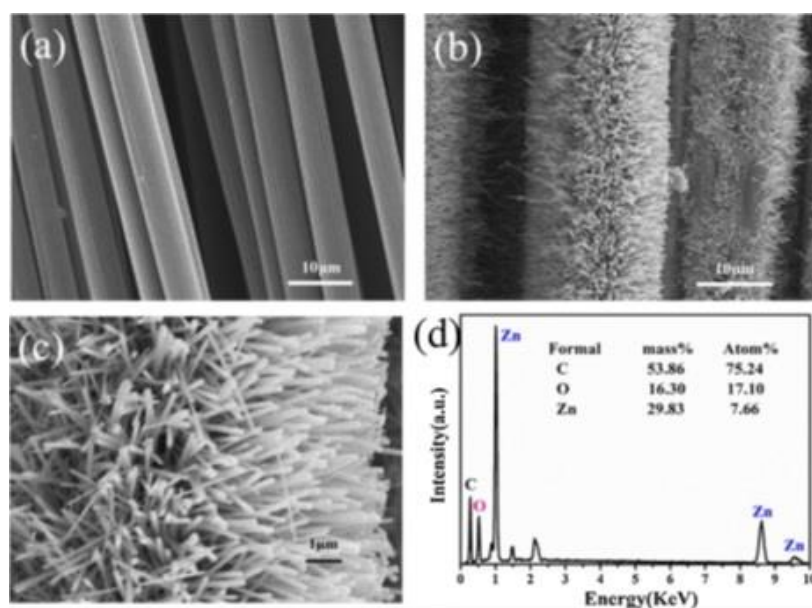
Sin embargo, hay partículas en las mezclas de crudo y agua que bloquean los poros o las estructuras de las membranas de separación. Para abordar este problema se han propuesto membranas dinámicas, un tipo de membrana de filtración, que podrían evitar el contacto directo y la interacción entre los contaminantes y la membrana, así en el proceso de separación, los contaminantes pueden atraparse de manera efectiva para evitar que penetren en la membrana, como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, arcilla de caolín y TiO_2 .⁴¹ Además, cuando la eficiencia de separación es baja, la contaminación que podría causar el ensuciamiento de la membrana se elimina por medio de métodos químicos o físicos y la membrana de soporte se retiene para su reutilización, evitando la contaminación secundaria. Debido a la necesidad de reutilizar la membrana de soporte, la membrana de fibra de carbono, un material liviano de alto rendimiento, parece ser un candidato adecuado debido a la sobresaliente estabilidad mecánica, térmica y química. Teniendo en cuenta la

⁴⁰ YAO Xi, SONG, Yanlin, JIANG, Lei. Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces. [En línea] *Adv. Mater.* Vol. 23. No. 6. February, 2011, p.719. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21287632>

⁴¹ JAFFRIN, Michel. Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems. [En línea]. *Journal of Membrane Science*. In: Elsevier. Vol.324. 2008, p.7. Disponible en: <https://kundoc.com/pdf-dynamic-shear-enhanced-membrane-filtration-a-review-of-rotating-disks-rotating-m.html>

separación de varias mezclas de agua y crudo, la conmutación bajo demanda de la membrana entre la selectividad al crudo y la selectividad del agua es extremadamente importante y muy necesaria para la separación de crudo y agua.⁴² Basándose en esta estrategia, la mojabilidad superficial controlable de las membranas de separación ha despertado un gran interés al alternar las condiciones externas, como el pH, el CO₂, el campo eléctrico, la temperatura, el tratamiento con disolventes. La modificación química se reconoce como una forma eficiente de obtener humectabilidad controlable. Por ejemplo, Ju et al. fabricó una superficie inteligente que responde al pH a través de la modificación de la superficie que permitió que la humectabilidad de la superficie cambiara entre super hidrofobicidad y super hidrofiliidad.⁴³

Figura 8. (a) Imagen SEM de fibra de carbono. (b) ZnO-CFDM. (c) Vista ampliada de ZnO-CFDM. (d) Análisis de EDS de ZnO-CFDM (d).



Fuente: YUE, Xuejie; ZHANG, Tao; YANG, Dongya; QUI, Fengxian & ZHU, Yao. In situ fabrication dynamic carbon fabrics membrane with tunable wettability for selective oil–water separation. [En

⁴² KWON, Gibum, KOTA, Arun, LI, Yongxin, SOHANI, Ameya, MABRY, Joseph & TUTEJA, Anish. On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures. [Enlinea]. *Adv. Mater.* Vol. 24. No. 27. June, 2012, p. 3666. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adma.201201364>

⁴³ JU, Guannan, CHENG, Mengjiao & SHI, Feng. A pH-responsive smart surface for the continuous separation of oil/water/oil ternary mixtures. *NPG Asia Mater.* Vol.6. July 2014 p.e111.

linea]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. In. Elsevier. Vol. 61. May, 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.016>

El óxido de Zinc (ZnO) es uno de los materiales más prometedores y ha recibido una atención creciente debido a las siguientes ventajas clave.⁴⁴Primero, es un material no tóxico y biocompatible con varias arquitecturas de configuración mucho más ricas que cualquier otro nanomaterial conocido.⁴⁵En segundo lugar, el ZnO es de bajo costo y es fácil de sintetizar. Por lo tanto, los nanomateriales de ZnO, como los nanocables, pueden ser beneficiosos para la fabricación de materiales de separación de crudo/ agua multifuncionales.

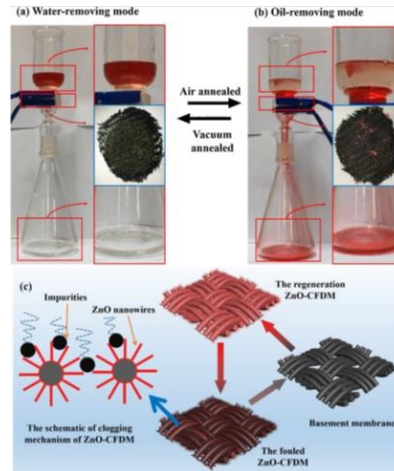
La humectabilidad dota a la membrana con propiedades de separación intercambiables entre el modo de extracción de crudo y el modo de eliminación de agua. Para diferentes tipos de mezclas crudo / agua, el ZnO-CFDM muestra una alta eficiencia de separación de más del 98% en el modo "extracción de crudo". A pesar de que el ZnO se ha utilizado anteriormente para la separación crudo / agua, su aplicación se puede expandir para separar mezclas complejas de crudo / agua y promueve la aplicación práctica de membrana a base de ZnO.⁴⁶

⁴⁴ LUPAN, Oleg, CHOW, Lee, CHAI, Guangyu& HEINRICH.Fabrication and characterization of Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods. In. Chemical Physics Letters. Vol. 465. No. 4-6. November, 2008, p.249.

⁴⁵ LUPAN, Oleg, POSTICA, Vasile, LABAT, Frederic, CIOFINI, Llaría, PAUPOURÉ, Thierry, ADELUNG, Rainer. Ultra-sensitive and selective hydrogen nanosensor with fast response at room temperature based on a single Pd/ZnO nanowire. *Sensors and Actuators B: Chemical*. In: Elsevier. Vol. 254, January, 2018, p.1259.

⁴⁶ XIONG, Sen, KONG, Liang, HUANG, Jun, CHEN, Xiaoqiang. Atomic-layer-deposition-Enabled nonwoven Membranes with hierarchical ZnO nanostructures for switchable water/oil Separations. In. *Journal of Membrane Science*. Vol 493. July, 2015, p.478.

Figura 9. (a) Dispositivo de separación reversible de crudo / agua que contiene ZnO-CFDM fijado en el embudo de núcleo de arena. (b) Instantánea de la separación de la mezcla de tolueno / agua en modo de eliminación de agua (el tolueno se tiñó).



Fuente: YUE, Xuejie; ZHANG, Tao; YANG, Dongya; QUI, Fengxian & ZHU, Yao. In situ fabrication of dynamic carbon fabric membrane with tunable wettability for selective oil–water separation. [En línea]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. In. Elsevier. Vol. 61. May, 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.016>

7.3 ORGANOARCILLAS

Las organoarcillas son un material adsorbente granular que puede ser utilizado para eliminar el aceite, grasa, hidrocarburos de petróleo y otros compuestos orgánicos de las aguas residuales. Se utiliza comúnmente con una etapa subsiguiente de carbón activado granular para proporcionar tratamiento de aguas residuales de alta calidad. La arcilla activa se fabrica a partir de arcilla de bentonita de sodio que se ha modificado químicamente para hacerla hidrófoba (repelente al agua) y organófila (atraer aceite).

Las organoarcillas se utilizan en forma de polvo en los sistemas de procesamiento por lotes o granuladas en los sistemas de flujo continuo, como los adsorbentes de

carbón o los filtros de arena. Para la separación de aceites, la organoarcilla se mezcla con antracita a fin de extraer las gotitas grandes de aceite y mantener los espacios intersticiales de los poros abiertos por más tiempo. Las organoarcillas extraen hasta el 60% de su peso en aceite, siete veces más que el carbón activado. El carbón activado se satura, es decir, que los poros son taponeados por las gotitas de aceite y otras sustancias orgánicas de gran tamaño, alto peso molecular y baja solubilidad.

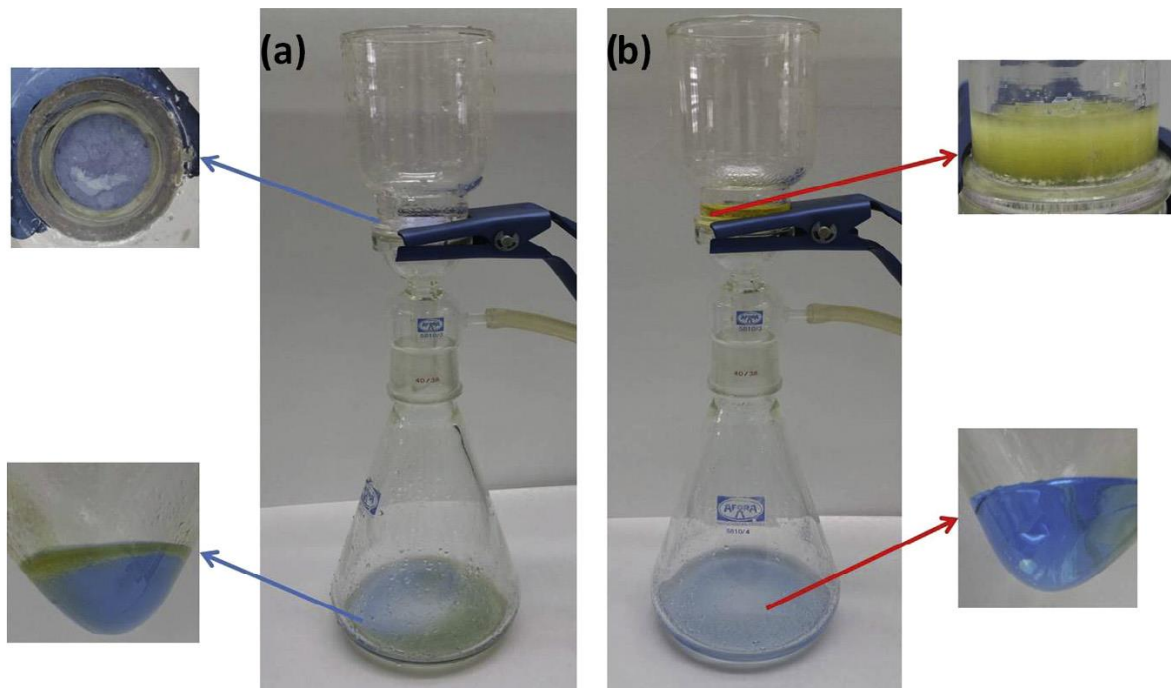
Cuando ocurren derrames en costas marinas o en tierra, la forma más sencilla y eficiente de limpiar los derrames de hidrocarburos, es mediante el uso de sorbentes, haciendo a las organoarcillas candidatos ideales gracias a sus características hidrofóbicas y a que poseen una alta capacidad de absorción y retención de hidrocarburos. Su capacidad de absorción varía dependiendo del tipo de material y surfactante utilizado, pero un valor estándar sugiere 1.9 g/g al remover aceite pesado. Actualmente se ha trabajado en nuevas tecnologías nanohíbridas con nanopartículas de Fe_3O_4 , ubicando las nanopartículas de óxido de hierro, entre las capas de la arcilla, mejorando su capacidad de absorber hidrocarburos en un valor de hasta cuatro veces, su propio peso.

7.4 DEGRADACIÓN DE ACEITE MEDIANTE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) se considera el candidato más prometedor debido a su superficie superhidrófila, su eficiencia fotocatalítica y sus propiedades de estabilidad química. La estructura, la morfología, la rugosidad, la fase cristalina y la dimensión son factores esenciales que determinan la humectabilidad y la actividad fotocatalítica de los materiales de TiO_2 . En la última década, se han introducido varias formas de nanoestructuras de TiO_2 , incluidos tubos, alambres, fibras y esferas. Por ejemplo, el grupo de Zhang desarrolló una membrana superoleofóbica

submarina autolimpiable sintetizada a través del ensamblaje capa por capa (LbL) de nanopartículas de TiO_2 en la membrana de acero inoxidable, y se concluyó que esta membrana poseía una excelente capacidad de separación de crudo y agua, así como propiedades de autolimpieza debido a la presencia de estructura micro-nano jerárquica, naturaleza hidrofílica y una destacada actividad fotocatalítica.

Figura 10. Experimento filtro de fibra de vidrio vs Membrana de TiO_2



Fuente: LIANG; TAI; JUAY; LIU & SUN. Study on the performance of self-cleaning oil -water separation membrane formed by various TiO_2 nano structures. School of Civil & Environmental Engineering, Nanyang Technological University. Singapore. 2015.

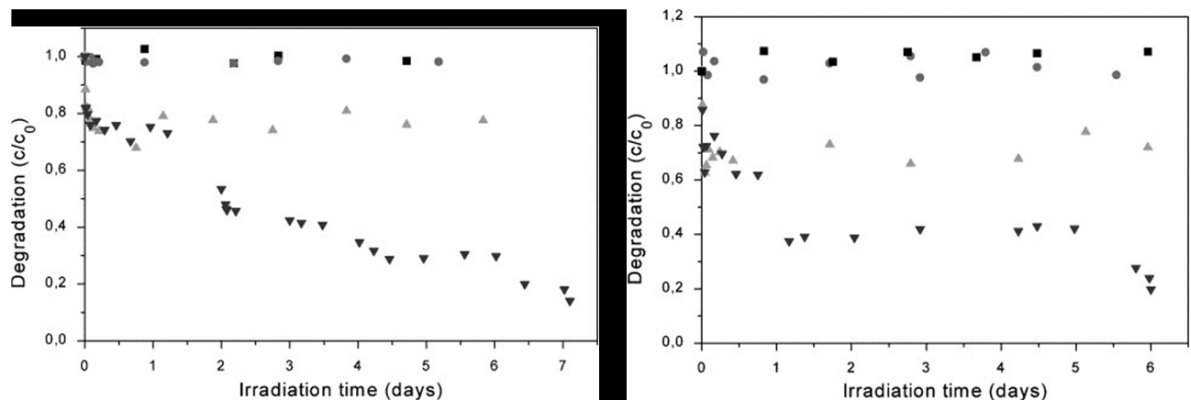
En este experimento se buscaba la separación de aceite-agua mediante fibra de vidrio sin recubrimiento de membrana (a) y membrana de TiO_2 (b). Tanto el filtro como la membrana se pre humidecieron y se colocaron en una bomba de vacío que soportaba todo el portafiltro de vacío de vidrio. Se vertió una emulsión aceite-agua en el embudo de vidrio superior, respectivamente. Como se puede observar en la figura 10a el filtro de fibra de vidrio no recubierto donde el aceite y el agua pasaron rápidamente por el filtro, mientras que en la figura 10b, la membrana de

TiO₂, el agua penetró a través de la membrana mientras el aceite se separaba y quedaba atrás.

7.5 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ ULTRAVIOLETA (UV)

Se ha estudiado la degradación fotocatalítica del azul de metileno (MB) por nanotubos de TiO₂, nanocables de TiO₂ y estructura jerárquica de nanoalambres de TiO₂ decorada con nanoesferas bajo irradiación UV, dicha degradación fotocatalítica mediante nano-TiO₂ ha despertado interés ya que podría ser un método eficiente que ayude a lidiar con los derrames de crudo en costas marinas, además, tiene un bajo costo. Actualmente se ha investigado la habilidad de desintoxicación fotocatalítica utilizando nano-TiO₂ con iluminación UV para destruir los hidrocarburos solubles en agua de mar. El semiconductor fotocatalítico obtiene su energía de la absorción de la luz. TiO₂, ZnO, óxido de hierro y WO₃ actúan como fotocatalizadores y, debido a su capacidad de absorción de la luz ultravioleta, muestran propiedades de autolimpieza y desinfección. Además, el fotocatalizador puede oxidar sustancias orgánicas tóxicas en compuestos inofensivos.

Figura 11. Indica la degradación del aceite en función del tiempo para dos muestras diferentes.



Fuente: NAHAR, Tazmir. Nanotechnology based solution for oil spill remediation. [En línea]. McGill University. Marzo, 2017. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/345034219/Nanotechnology-Based-Solution-for-Oil-Spill-Remediation-CR-pdf>

El experimento muestra que la degradación depende del petróleo de la naturaleza. No hubo degradación cuando la muestra estaba en oscuridad o sin TiO₂. Hubo un 90% de degradación de la concentración de carbono cuando la muestra se expuso a luz UV y nanopartículas de TiO₂. Sin embargo, hubo subproductos de peróxido de hidrógeno u otras especies tóxicas.

7.6 NANOMATERIALES MAGNÉTICOS

Los nanomateriales magnéticos tienen propiedades altamente hidrofóbicas y oleofílicas que actúan sobre el agua contaminada y permiten eliminar mediante una capa magnética externa el crudo derramado, poseen propiedades únicas tales como una superficie extremadamente grande por volumen de sustancia y una fuerte respuesta magnética. Además, las posibilidades de funcionalización de la superficie los hacen candidatos interesantes para aplicaciones de separación en la producción y procesamiento de petróleo y gas. Las aplicaciones de separación relevantes

discutidas en esta revisión son la separación de la emulsión, la limpieza del derrame de petróleo, la purificación del agua producida y la mitigación de la separación de fases no deseada.

La magnetita, o el óxido de hierro magnético Fe_3O_4 , es uno de los materiales que han atraído el mayor interés debido a sus propiedades favorables. Tiene un bajo grado de citotoxicidad, incluso a cargas considerablemente altas, por lo que es un material biocompatible útil, especialmente en combinación con recubrimientos superficiales. Las partículas de magnetita son económicas, químicamente estables una vez formadas, y se supone que son no porosas. Sin embargo, la síntesis de Fe_3O_4 cristalino es altamente sensible a las condiciones de pH y redox y puede conducir a la formación de óxidos de Fe (II) y Fe (III) no magnéticos hidratados.

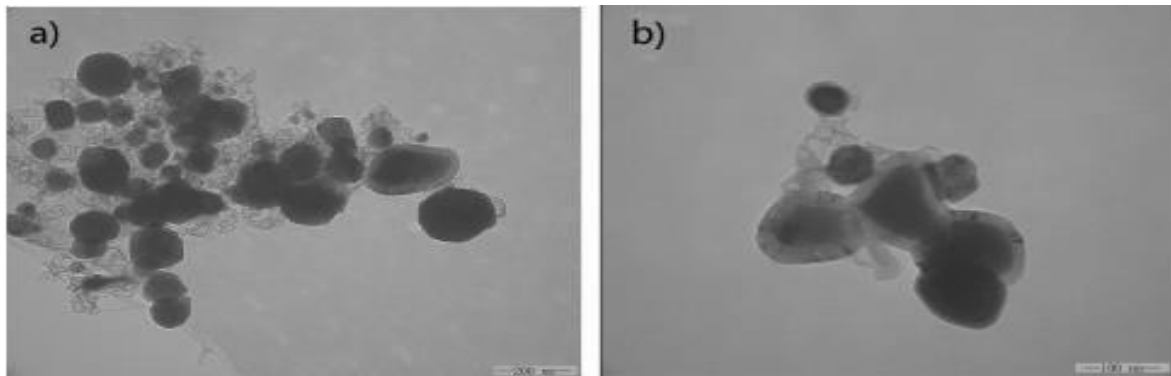
Las nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 pueden ser oxidadas con el aire y son fácilmente agregadas a soluciones acuosas debido a la atracción dipolar anisotropía, lo que restringe sus aplicaciones. Este nanocompuesto exhibe alta propiedad hidrofóbica debido a las capas de polisiloxano poroso en la nanopartícula. La superficie de la partícula de Fe_2O_3 se recubre con una capa de carbono con un espesor de 7-36 nm, formando un nanocompuesto de núcleo de núcleo. Estos nanocompuestos son insumergibles y pueden absorber aceite 3.8 veces de su propio peso de manera muy rápida y selectiva.

Otra propiedad interesante, y quizás la más valiosa de la aplicación de la magnetita es su comportamiento super para magnético. Esto significa que las nanopartículas son fuertemente magnéticas en presencia de un campo magnético, que no muestran ningún magnetismo residual cuando se elimina el campo y pueden re dispersarse inmediatamente en solución. Los agregados de nano escala super para magnéticos hechos de óxidos de hierro también están presentes de forma natural en los depósitos de cera de parafina, y su presencia se puede utilizar para controlar las propiedades fisicoquímicas de los crudos. Las imágenes del microscopio

electrónico de transmisión (TEM) de nanopartículas hechas de óxido de hierro Fe_3O_4 y óxido de hierro revestido de sílice $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ se muestran en la Fig. 12.

El tamaño de las nanopartículas de Fe_3O_4 desnudas está en el rango de 10 a 20 nm (Fig. 12A), y se puede observar una estructura núcleo-capa típica para las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ recubiertas de sílice de la Fig. 12B.

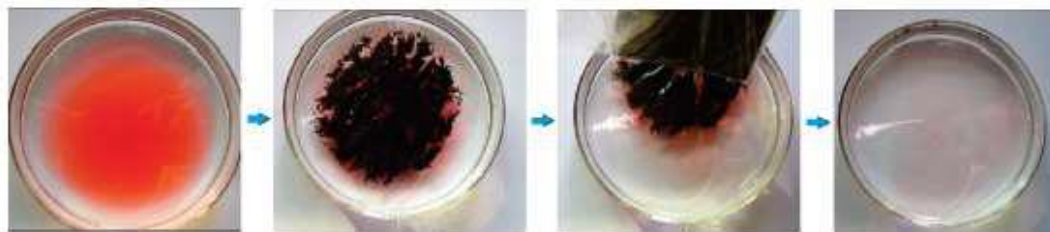
Figura 12. Imágenes TEM de óxido de hierro Fe_3O_4 (A) y óxido de hierro recubierto de sílice $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ (B) nanopartículas



Fuente: NAHAR. Tazmir. Nano technology based solution for oil spill remediation. [En línea]. McGill University. Marzo, 2017. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/345034219/Nanotechnology-Based-Solution-for-Oil-Spill-Remediation-CR-pdf>

Las nanopartículas de núcleo magnético cubierto son de fácil producción y almacenamiento, rápida distribución y recolección, bajo costo, reciclables, resistentes a la corrosión, estables térmicamente y amigables con el medio ambiente.

Figura 13. Remoción de aceite de la superficie del agua por nanopartículas de núcleo cubierto de Fe_2O_3 , bajo un campo magnético.



Fuente: ATTA, Ayman; AL-LOHEDAN, Hamad & AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. [En línea]. International Journal of Molecular Sciences. Vol 16. No. 4. March 2015. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ijms16046911>

La Figura 13 ilustra la importancia de la propiedad súper hidrofóbica que compara la capacidad de absorción de aceite de nanocompuestos primarios y recubiertos de polisiloxano donde el polisiloxano es altamente hidrofóbico. Además, estos tipos de nanopartículas se pueden regenerar mediante lavado por ultrasonidos en etanol durante 5 min, reduciendo el costo operativo.

7.7 ESPONJA SUPERHIDROFÍLICA / OLEÓFOBA MAGNÉTICA PARA LA SEPARACIÓN CONTINUA DE AGUA Y CRUDO

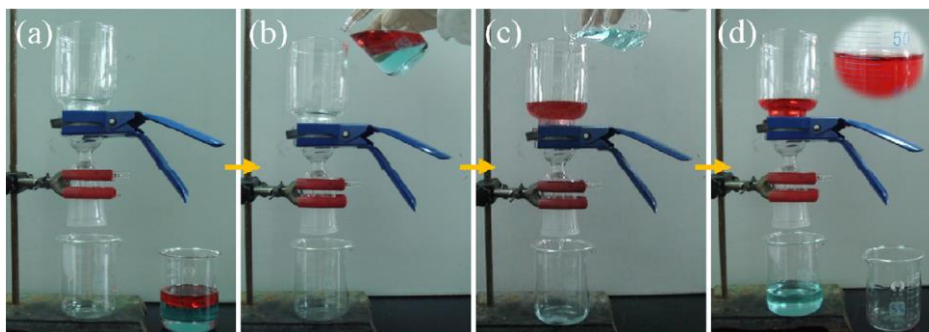
Las superficies con humectabilidad especial, como superoleofílica/superhidrofóbica y superhidrófila /superoleofóbica, son significativamente importantes para la separación crudo-agua en la limpieza de derrames de petróleo, tratamiento de aguas residuales y purificación de combustible. La humectabilidad de los materiales hacia el agua y el petróleo podría ser controlada racionalmente por su composición química y la estructura geométrica de las superficies.

La esponja magnética, superhidrófila / oleofóbica (MSHO). No solo muestra una capacidad excelente para la separación crudo-agua, sino que también puede

absorber selectivamente y eliminar continuamente el agua del petróleo a granel, lo que probablemente se deba a la combinación de su naturaleza de alta porosidad, superhidrofílica y oleofóbica, así como a su acción capilar. La propiedad magnética de la esponja MSHO hizo que se eliminara fácilmente con un imán. Haciendo que la esponja MSHO tenga un potencial de aplicación en la purificación de productos petroleros industriales y la limpieza de derrames de petróleo.

Como se observa en la figura 14 se realiza el procedimiento de separación de la mezcla aceite-agua usando la esponja MSHO. El aceite se marcó con aceite rojo y el agua se coloreó con azul de metileno para una observación clara. La imagen insertada muestra el volumen de aceite recolectado después de la separación aceite-agua.

Figura 14. Separación de aceite-agua mediante esponja magnética



Fuente: SU, Chunping; YANG, Hao; SONG, Shuang; LU, Bang & CHEN. Rong. A magnetic superhydrophilic/oleophobic sponge for continuous oil-water separation. [En línea]. Chemical Engineering Journal. Vol. 309. February, 2017. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.082>

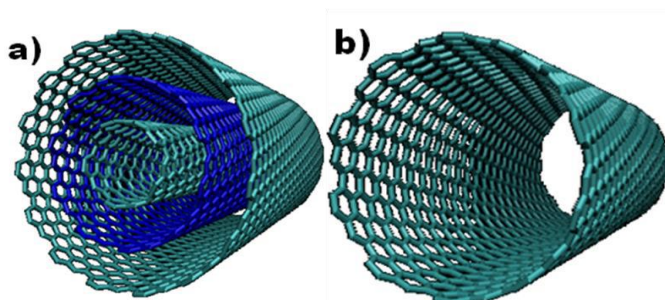
7.8 NANO ESTRUCTURAS DE CARBON

7.8.1 Nanotubos de carbono (CNT). En los últimos años, la nanotecnología ha introducido diferentes tipos de nanomateriales en la industria petrolera y ha

producido algunos resultados prometedores. Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono han atraído una gran atención debido a sus propiedades, la capacidad de adsorción y hidrofobicidad de los CNT son altas, convirtiéndolos en buenos candidatos para mejorar el proceso de separación de agua y crudo. Las CNT son nanomateriales que se enrollan en un tubo y se clasifican como nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) y nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNTs). Estos nanosorbentes son cada vez más atractivos desde su descubrimiento debido a sus propiedades de adsorción excepcionales.

Los nanotubos de carbono (CNT) son macromoléculas únicas y unidimensionales que poseen una alta estabilidad química y térmica. Para la remediación de aguas subterráneas, existen métodos estrictos de regulación. Cualquier aumento en la descarga de metales pesados en el medio acuático es tóxico, ya que pueden acumularse en los tejidos vivos. Por lo tanto, deben eliminarse del agua. Esto se hace utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). Para aumentar la capacidad de absorción de MWCNT, se oxida con ácido nítrico y se obtiene un mayor nivel de adsorción.

Figura 15. Tipos de nanotubos de carbono: (a) MWCNT y (b) SWCNT.



Fuente: RAJAN. Nanotechnology in Groundwater Remediation. In. International Journal of Environmental Science and Development. Vol. 2. No. 3. June 2011.

7.8.1.1 Nanotubos de carbono dopados con diferentes cargas de nanopartículas de óxido de hierro. La separación aceite-agua utilizando CNT como agente adsorbente ha sido reportada por un número limitado de

investigadores y se considera un nuevo campo para el desarrollo. En la tabla 1 se utilizó esponjas de nanotubos magnéticos de carbono (me-CNT) como un nuevo material sorbente para la recuperación de petróleo derramado. Las esponjas magnéticas mostraron una capacidad de sorción en masa para el aceite diésel de hasta 56 g / g. La Tabla 1 muestra un resumen de algunos estudios previos sobre la limpieza de derrames de petróleo usando diferentes tipos de CNT. En los estudios enumerados en la Tabla 1, la separación aceite-agua ocurre cuando se limpia el derrame de petróleo, donde el adsorbente solo adsorbe el aceite libre y no se ha investigado el aceite emulsionado.

Tabla 1. Capacidad de absorción de nanotubos de carbono

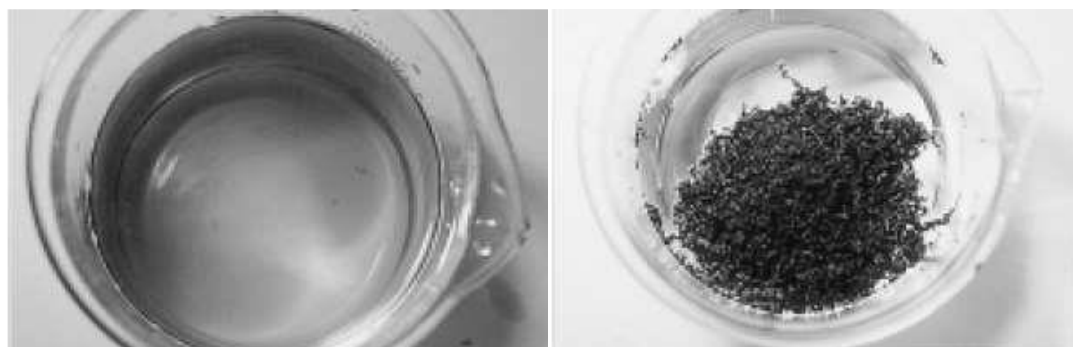
ABSORBENTE	CAPACIDAD DE ABSORCIÓN (G/G)	TIPO DE CRUDO
Esponja CNT	143	Diésel
Nanotubos de carbono alineados verticalmente	69	Queroseno
Nanotubos de carbono magnéticos	6.6	Diésel
Esponja de nanotubos de carbono	110	Diésel
Nanotubos de carbono de paredes múltiples	12	Gasolina
Nanotubos de carbono con macroporosos magnéticos	56	Diésel
Aerogeles híbridos de nanotubos de carbono y grafeno	120	Diésel

Fuente: FARD, Ahmad Kayvani; RHADFI, Tarik; MCKAY, Gordon; AL-MARRI, Mohammed; ABDALA, Ahmed; HILAL, Nidal & HUSSIEN, Muataz. Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents. [En línea]. Chemical Engineering Journal. Vol. 293. June, 2016, pp. 90–101. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.040>. [Modificado por los autores].

Vale la pena mencionar que el proceso de adsorción elimina tanto el aceite mezclado como el libre del agua en comparación con la limpieza del derrame de petróleo que solo adsorbe el aceite en la superficie. Los CNT no dopados y dopados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), microscopía electrónica de alta transmisión (HR-TEM), análisis termogravimétrico (TGA), difractómetro de rayos X (XRD).

7.8.2 Grafito exfoliado. El grafito exfoliado tiene una capacidad de adsorber de forma selectiva una gran cantidad de aceite pesado, se estima que 1 gramo de grafito exfoliado puede absorber 80 gramos de crudo flotando en agua, la adsorción del crudo pesado, se debe a la succión capilar, por lo cual se requiere de grandes poros entre las partículas tipo gusano que posee el grafito exfoliado. A partir de estudios realizados por diversos autores se determina que los factores que más influyen en la capacidad de adsorción del grafito exfoliado son la densidad bulk del grafito y la viscosidad del crudo presente en el agua. De esta forma la capacidad de adsorción disminuye drásticamente a medida que incrementa la densidad bulk del nanomaterial. Para el segundo caso, a medida que la viscosidad del fluido es mayor, la capacidad de adsorción del grafito exfoliado disminuye.

Figura 16. Uso de grafito exfoliado para la remoción de hidrocarburo



Fuente: GUI, Xuchun; WEI, Jinquan; WANG, Kunlin; CAO, Anyuan; ZHU, Hongwei; JIA, Yi; SHU, Qinke & WU, Dehai. Carbon Nanotube Sponges. Advanced Materials. Vol. 22. 2010. p. 617-621.

La figura 16 se observa que, al añadir grafito exfoliado en un recipiente de agua con una capa de crudo pesado sobre esta, el color característico del crudo desaparece, esto se debe a que el aceite es adsorbido por el grafito. Al retirar el grafito se espera no encontrar rastros del hidrocarburo en el agua, esto sucede solo si la cantidad de crudo presente es menor a la cantidad máxima que puede adsorber el material, por ende, este se encuentra limitado a su capacidad máxima de adsorción.

Entre las ventajas del grafito exfoliado (EG) se encuentran su capacidad de sorción, menor densidad, estabilidad química superior, inocuidad y una mayor eficiencia de utilización del reciclaje. Estudios recientes mostraron al EG como un buen absorbente, preparado a través del calentamiento rápido de copos de grafito naturales con cierto intercalado como el ácido sulfúrico, tiene una alta capacidad de sorción para el petróleo pesado. Adsorben preferentemente una gran cantidad de petróleo pesado, más de 80 g/g de petróleo pesado y se supone que la capacidad del EG está relacionada con la densidad aparente y la viscosidad del petróleo pesado. El mecanismo y la cinética de la adsorción de aceite mediante EG se ha considerado mediante análisis de poros. Varias técnicas microscópicas, como la microscopía de efecto túnel (STM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía de barrido (SEM) y la microscopía óptica se han aplicado para investigar los poros, lo que indica que el EG desarrolla estructuras de poro tipo red y una gran superficie específica. En general, los poros en el EG se pueden clasificar en tres categorías de la siguiente manera: espacios grandes entre partículas parecidas a gusanos, poros en forma de cuña en la superficie de las partículas y poros elipsoidales dentro de las partículas. Es propiedad de múltiples poros y estructuras similares a gusanos que permiten que el EG sea un prometedor material sorbente con alta capacidad de sorción en el futuro. Sin embargo, el EG no es propicio para el control, reciclaje y aplicación a gran escala en la superficie del océano donde flota el hidrocarburo derramado, porque tiene las desventajas de la masa ligera, la nitidez y la dificultad de manejo debido a su naturaleza frágil. Además, las condiciones climáticas en el océano son cambiantes y las olas y el viento tendrán una gran influencia en la recuperación del petróleo derramado. Para facilitar el control y la recuperación del EG saturado y minimizar el efecto de las olas y el viento, el grafito exfoliado magnético (MEG) se desarrolla aumentando el magnetismo al EG. Mientras tanto, la alta capacidad de sorción del EG no es modificada. Por lo tanto, cuando se instala un campo magnético alrededor del área del hidrocarburo derramado, el MEG adsorbido con aceite excesivo puede unirse rápidamente, recolectarse y reciclarse fácilmente.

Figura 17. Proceso de eliminación de petróleo pesado en aguas superficiales con el MEG preparado. a) Aspecto del aceite flotando en la superficie del agua. b) se agregó MEG. c) MEG saturado con aceite separado por un pequeño imán. d) El agua limpia después de extraer el aceite del motor por MEG



Fuente: WANG, Guoliang; SUN, Qingrong; ZHANG, Yanqing; FAN, Jinhong & MA, Luming. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution. [En línea]. Chemical Engineering Journal. Vol. 263, No.1–3, November 2010. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.056>

8. METODOS TRADICIONALES DERRAMES DE HIDROCARBUROS

En la actualidad los métodos tradicionales usados para los derrames de hidrocarburos son: las barreras mecánicas, barreras neumáticas (aire) y barreras químicas. Siendo las barreras mecánicas las más usadas.

8.1 BARRERAS PARA DERRAMES DE HIDROCARBUROS

Las barreras son obstáculos diseñados para realizar una o más de las siguientes funciones: (Referenciar Papper SPU):

- **Concentración y contención:** básicamente se busca rodear el hidrocarburo para evitar su esparcimiento sobre las superficies y además aumentar su grosor para facilitar el proceso de recolección.
- **Desviación:** desviar los hidrocarburos hasta un punto de recolección deseado donde se facilite su proceso de recolección.
- **Protección:** separar los hidrocarburos de zonas biológicamente sensibles o económicamente importantes.

8.1.1 Clasificación de las barreras. Barreras Mecánicas: pueden describirse como “Cercas Flotantes”, sus funciones es la contención de la mancha de hidrocarburo derramado.

- **Barreras Neumáticas:** son burbujas de aire que se dejan escapar en el agua, ellas suben hasta la superficie y se expanden, generan una corriente ascendente en

el agua que llegan a la superficie y se transforman en corrientes que alejan al punto de afloramiento, logrando contener la mancha de crudo.

- **Barreras Químicas:** mediante el uso de productos químicos, denominados aglutinantes, los cuales inhiben el espaciamiento del hidrocarburo de baja viscosidad, al reducir la tensión superficial del agua que lo rodea. Son de uso limitado debido a su alto costo y su efecto de corta duración.

8.2 MÉTODOS TRADICIONALES PARA HACER ELIMINACIÓN DE MANCHAS DE CRUDO

Una vez aglomerado el crudo en el lugar deseado, se debe realizar una eliminación parcial del mismo.

8.2.1 Métodos para eliminación de hidrocarburos en aguas. Son métodos usados para eliminar la aglomeración de hidrocarburo presente en aguas dulces o saladas.

8.2.1.1 Quemado “in situ”. Un método para eliminar los hidrocarburos parcialmente de la superficie del agua es quemarlo. Algunas características que debe presentar el hidrocarburo para poder ser quemado son:

- Espesor adecuado (>2mm)
- Poco emulsionado
- Relativamente Fresco
- Este método tiene un alto grado de efectividad entre el (90-95) %

8.2.1.2 Dispersión química. Los dispersantes químicos son compuestos que reducen la tensión superficial del agua – hidrocarburo por medio de productos que

contiene agentes tensoactivos. Estos agentes contienen una parte hidrofílica y otra parte oleófila, causando que se formen diminutas y numerosas gotas de hidrocarburo causando retraso en la emulsificación.

La efectividad depende del oleaje presente en la fuente hídrica y funciona mejor en hidrocarburos con viscosidad baja.

8.2.2 Métodos de limpieza en tierra. Cuando el derrame de hidrocarburo se presenta en tierra o en una zona de costa, existen varios métodos de limpieza del hidrocarburo. Los principales son:

8.2.2.1 Recuperación manual. Es un método donde personal calificado o personas de la comunidad realizan la recolección mediante el uso de cepillos, recipientes de depositación, rascadores, palas, rastrillos, el personal debe contar con sus elementos de protección personal adecuado.

8.2.2.2 Recuperación mecánica. Mediante el uso de palas excavadoras, aplanadores, camiones cisterna, cargadores y combustible se realiza la recolección de la mancha de crudo.

8.2.2.3 Limpieza con agua a presión.

- Baja presión: se utiliza un chorro de agua de mar, sobre una capa fina de petróleo de baja viscosidad y adicionalmente necesita ser recogido por barreras, bombas y skimmers.
- Alta presión: se utiliza agua fría o caliente a (60-80 °C) donde exista hidrocarburo adherido y adicionalmente necesita del uso de barreras y skimmers.

8.2.2.4 Incineración del crudo. Se realiza muy inusualmente, porque causa gran contaminación y nunca se llega a quemar todo el crudo. El material contaminado se suele incinerar.

8.2.2.5 Degradación natural. Solo aplica en áreas sensibles donde no pueda ser aplicado otro método de limpieza ya que el aplicar cualquier método provocaría más daños que el propio crudo, se presenta un control periódico de observación.

9. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES

Para este trabajo se explicarán algunas de las distintas técnicas que son utilizadas comúnmente para la caracterización de nanomateriales. Su desarrollo ha permitido el estudio de la morfología y las propiedades de los materiales a escala nanométrica, las cuales han sido determinantes en el desarrollo de diversas investigaciones. Dichas técnicas, se describen a continuación.

9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica se basa en un haz de electrones acelerados que inciden sobre la muestra formando una imagen aumentada de la misma. Dicha imagen es proyectada a través de lentes electromagnéticas que dirigen y enfocan el haz de electrones, para que las moléculas de aire no desvíen los electrones se utiliza un sistema de vacío en el interior del microscopio. La microscopía electrónica aporta información sobre la morfología y estructura de superficies, así de como de la composición elemental de un sólido.

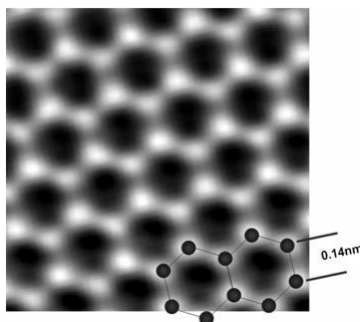
Existen dos tipos básicos de microscopias electrónicas: La microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés, transmisión electronmicroscopy) y microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés, scanning electronmicroscopy).

9.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la microscopia electrónica de transmisión, especialmente la de alta resolución (HRTEM, en inglés high-resolution transmisión electronmicroscopy), las imágenes de resolución atómica junto con el microanálisis químico son combinados para realizar experimentos de difracción de electrones. Gracias a sus características tienen una

gran versatilidad en el estudio de nano estructuras como, por ejemplo, composición química, tamaño, morfología, estructura cristalina y perfil de distribución de tamaño. A pesar de que la dispersión de electrones es muy sensible a la muestra, existe un límite de detección, dando paso a diversas tecnologías para el análisis de composición química como, por ejemplo, la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones. Los espectros que se obtienen proporcionan información electrónica y química de los materiales que son objeto de estudio.

Este tipo de caracterización es usada en nanotubos de carbono, donde se puede obtener su longitud, diámetro, dispersión, además de observar la distribución de nanopartículas a través del nanotubo, así como las partículas catalizadoras resultantes de la síntesis, impurezas y defectos de los nanotubos de carbono tales como carbono amorfo y daño estructural. Sin embargo, en algunos casos los nanotubos de carbono pueden ser susceptibles al daño del haz de electrones TEM, la alta energía del haz de electrones limita su uso, ya que no todas las muestras lo resisten. Además, preparar una muestra es complejo, ya que esta debe ser lo suficientemente delgada para permitir el paso de electrones, afectando lo más mínimo a su estructura original. Otra desventaja es que las imágenes obtenidas son monocromáticas y planas, siendo necesario, en algunos casos, un tratamiento posterior mediante análisis de imágenes con un software especializado.

Figura 18. Imagen de HRTEM a alta resolución de una lámina de grafeno obtenida por el método de síntesis en fase gas.



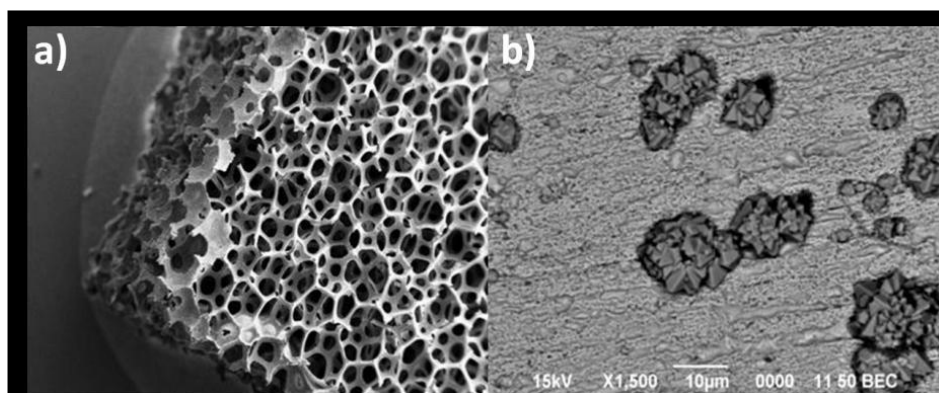
Fuente: BERLANGA MORA, Isadora. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis doctoral en Química inorgánica, mención en química. España: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. 2013.

9.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM). En la microscopía electrónica de barrido SEM se puede obtener imágenes en 3D con una resolución espacial de 1 a 3 nm. Al igual que el TEM, dispone de un analizador de rayos X para realizar análisis químicos in situ que permite obtener la información sobre la composición química de cada una de las fases presentes en la muestra. Actualmente, se ha trabajado en el desarrollo de la microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM) para resolver las limitaciones que presenta el SEM convencional, como lo es el estudio y caracterización de muestras que pueden contener agua, aceite, o cualquier sustancia volátil que puede evaporarse en alto vacío.

Hay dos maneras en las que el SEM funciona, por electrones secundarios y por electrones retrodispersados. Los primeros tienen baja energía y se producen cuando colisiona el haz incidente con los átomos de la muestra obteniéndose una imagen 3D (figura 19a), por otra parte, los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. En ambas emisiones la intensidad varía dependiendo del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Para el caso de los electrones retrodispersados depende

del número atómico medio de los átomos de la muestra. En la figura 19b se observa que los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados formando una imagen con zonas más brillantes, mientras que, las regiones oscuras, muestran la presencia de elementos con un bajo número atómico.

Figura 19. a) Imagen de carbón vítreo reticulado obtenida con el detector de electrones secundarios. b) Imagen de partículas de óxido sobre una placa de cobre obtenida con el detector de electrones retrodispersados



Fuente: BERLANGA MORA, Isadora. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis doctoral en Química inorgánica, mención en química. España: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. 2013.

Dicha técnica es usada en nanotubos de carbonos para determinar diámetros, así como su pureza. Sin embargo, la microscopia SEM presenta menor capacidad de aumento y menor resolución frente a la TEM, por lo cual se ve limitada permitiendo ver solo el exterior de la muestra. Otra desventaja que presenta el SEM convencional es que las muestras aislantes deben ser metalizadas, haciendo que sea imposible utilizarlas para posteriores trabajos, además de que se pueden perder detalles enmascarados por el recubrimiento. La ventaja que presenta frente al TEM, es que las imágenes en 3D permiten estimar parámetros celulares como el tamaño y forma.

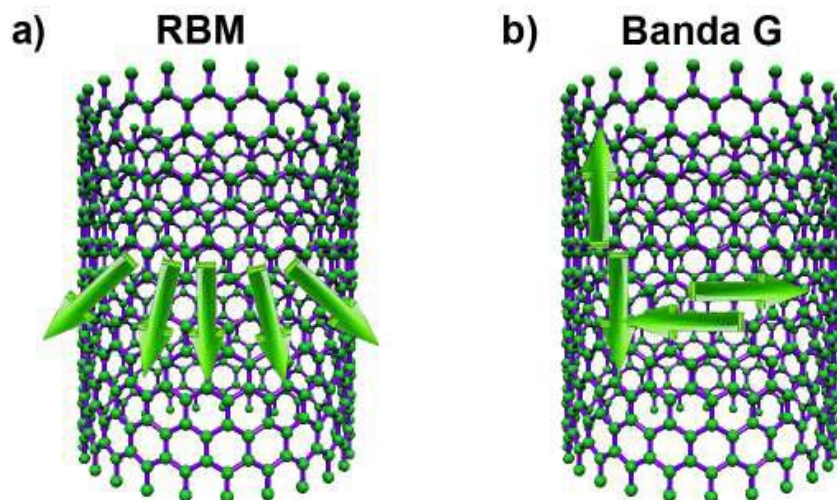
9.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman permite conocer la composición química y la estructura molecular de un compuesto, como resultado de la interacción vibracional de los enlaces moleculares y la luz láser. Esta técnica es utilizada para la caracterización de nanomateriales, especialmente para el estudio de nanomateriales de carbono. La espectroscopia Raman es un proceso resonante asociado con una transición óptica entre puntos en la densidad de estados electrónica, el diámetro y la naturaleza metálica (o semiconductora) de las nanoestructuras determinan la energía de transición óptica permitida y, por lo tanto, esta característica es usada para determinar el diámetro y la naturaleza de nanoestructuras de carbono.

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva relacionada con los modos vibracionales moleculares y muy útil en el análisis de las estructuras de materiales de carbono,⁴⁷ su mayor inconveniente es la baja intensidad de la radiación dispersada, para dar solución a este problema se deben utilizar fuentes laser.

⁴⁷ FERRARI, Andrea Carlo, ROBERTSON, John. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. [Enlinea]. In. *Physical Review B*. Vol. 61, No. 20. United Kingdom: University of Cambridge. May, 2000, pp. 14095-14107. Disponible en: doi:10.1103/PhysRevB.61.14095

Figura 20. Principales modos de vibración en nanotubos de carbono a) RBM; b) banda D debida a su estructura grafítica.



Fuente: BERLANGA MORA, Isadora. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis doctoral en Química inorgánica, mención en química. España: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. 2013.

El modo RBM es característico de los nanotubos de carbono, y se asocia a las vibraciones en fase de todos los átomos de carbono en dirección radial, se usa para identificar nanotubos de una sola pared en la muestra y para conocer su diámetro. El modo tangencial es de gran utilidad para evaluar la cristalinidad, el daño superficial en las paredes laterales, composición y pureza de los nanotubos de carbono, donde la banda D corresponde a los defectos y la banda G a la cristalinidad, sin embargo, la interpretación espectral de las bandas D y G puede ser compleja.⁴⁸

⁴⁸ EKLUND, Peter, HOLDEN, James, JISHI, Radi. Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory. *Carbon*, In: Elsevier. Vol. 33, No.7.1995, pp. 959-972. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00035-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00035-C)

9.3 ANÁLISIS TERMOGAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica mediante la cual se pueden conocer algunas propiedades de un material como la fracción de componentes volátiles, las moléculas líquidas o gaseosas presentes en un material sólido, el comportamiento de desorción, la estabilidad térmica del material, la fracción de sus componentes o impurezas de una muestra mediante el cambio de peso a medida que aumenta la temperatura.

Algunos nanomateriales, especialmente los nanotubos de carbono generalmente tienen altas temperaturas de descomposición en comparación con sus moléculas adsorbidas e impurezas de su síntesis, el análisis de TGA puede ser utilizado para estimar la pureza de los nanotubos de carbono,⁴⁹ así como la presencia y concentración de moléculas orgánicas presentes en las paredes de los nanotubos, mediante el TGA también es posible estudiar el efecto de los diámetros y longitud de los nanomateriales sobre la oxidación, ya que a menor diámetro se necesita menor temperatura para su descomposición.

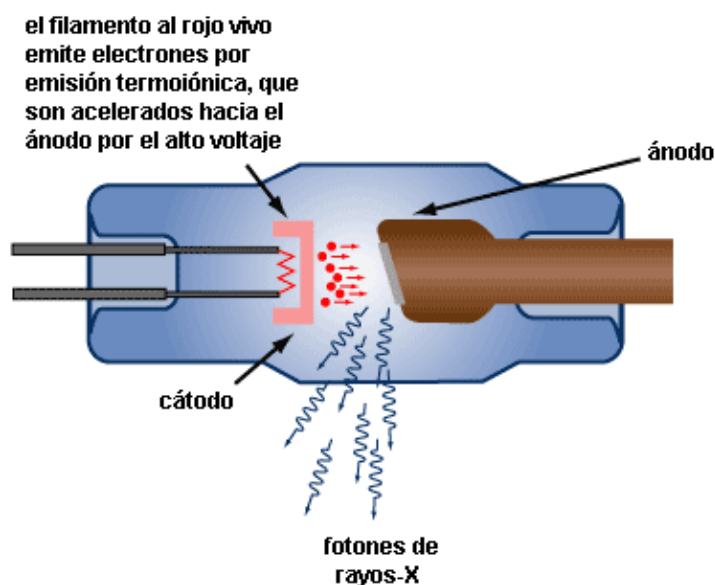
9.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica la cual se utiliza para caracterizar distintos nanomateriales. Este tipo de técnica se basa en bombardear una muestra de material con electrones de energía alta, los cuales se calientan en un filamento metálico hasta alcanzar el rojo vivo ayudando el desprendimiento de los electrones del filamento mediante un proceso conocido como emisión termoiónica a través del

⁴⁹ MANSFIELD, Elisabeth, KAR, Aparna, HOOKER, Stephanie. Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 396, No. 3. February, 2010. pp. 1071-1077.

soporte de una fuente de alto voltaje para que impacten en el ánodo como se muestra en la Figura 21.⁵⁰

Figura 21. Mecanismo termoiónico en el cual se generan electrones capaces de causar Rayos X



Fuente: HERNÁNDEZ AGUILAR, Javier; REYNA, Luis; ORTIZ, Eric y ROJAS TREVIÑO, Salomón. Caracterización de materiales y nanomateriales por difracción de rayos x. [En línea]. Monterrey: Tecnológico de Monterrey. Disponible en: https://www.academia.edu/24048502/CARACTERIZACION_DE_MATERIALES_Y_NANOMATERIALES_POR_DIFRACCION_DE_RAYOS_X

Además, la difracción de rayos X no es destructiva y es utilizada en los análisis de materiales cristalinos, la cual usa un rango de longitudes de onda entre los 0.5- 2.5 nm. También es ampliamente utilizada para medir el espacio entre capas gráficas, posibles tensiones estructurales y para determinar impurezas que pueda presentar las muestras.

⁵⁰TÉLLEZ MARTÍNEZ, Armando. La mecánica cuántica: La espectroscopía de Rayos X. [En línea]. Tecnológico de Monterrey. Departamento de Química. México. 2009. Disponible en: <https://www.blogger.com/profile/07308360350870542056>

Esta técnica se basa en la observación de la intensidad dispersada en un haz de rayos X que incide sobre una muestra como una función del ángulo incidente y del dispersado, la polarización y la longitud de onda (o energía). Si se hace pasar un haz de rayos X a través de un material cristalino, el haz llega en varias direcciones debido al ordenamiento de átomos y se produce una difracción del haz que da lugar a un patrón de intensidades que se interpreta aplicando la Ley de Bragg.⁵¹ Su mayor limitante se debe a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos.

9.5 MICROSCOPIA DE PROXIMIDAD

La microscopía de proximidad es una herramienta útil para obtener imágenes en un amplio rango de dimensiones atómicas. La diferencia entre la microscopía de proximidad y otras técnicas con SEM y TEM es que tienen la posibilidad de manipular moléculas y nanoestructuras en la superficie.⁵² Sin embargo, no es posible realizar análisis químico a los nanomateriales. Esta técnica microscópica es una de las que más ha contribuido al desarrollo de la nanociencia y nanotecnología ya que al igual que el TEM permite obtener imágenes con resolución atómica.

La microscopía de proximidad se basa en el barrido de la superficie de una muestra con una punta muy afilada, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la superficie de la muestra. Durante el barrido se crea una imagen en función de la interacción punta-muestra. Los dos principales tipos de microscopía de

⁵¹ WASEDA, Yoshio, MATSUBARA, Eiichiro & SHINODA, Kozo. X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems. [Online]. Springer: Tohoku University. Japan 2011. Disponible en: https://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/ebooksclub.org__X_Ray_Diffraction_Crystallography__Introduction__Examples_and_Solved_Problems.pdf

⁵² EIGLER, Donald & SCHWEIZER. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *In. Nature*. Vol.344, No. 6266. April, 1990, p.524.

proximidad son la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

9.5.1 Microscopía de efecto túnel (STM). En la microscopía de efecto túnel se aplica una diferencia entre una punta conductora y la muestra, que es colocada a una distancia muy corta (de rango de pocos nanómetros) mediante un conjunto de piezoeléctricos, de modo que cuando la punta se encuentra muy cerca de la superficie, se establece un corriente túnel donde los electrones de la muestra fluyen hacia la punta o viceversa (según el signo del voltaje aplicado). La construcción de la punta resulta de suma importancia, ya que debe ser lo suficientemente fina como para que la corriente de túnel se establezca esencialmente a través de un único átomo, generando así una imagen topográfica con resolución atómica. Sin embargo, su aplicación es limitada, ya que se necesita que la superficie estudiada conduzca la electricidad, por lo que únicamente se pueden caracterizar muestras conductoras o semiconductoras.⁵³

9.5.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM). La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) consiste en el uso de una punta muy afilada, situada en el extremo de una micropalanca en voladizo, que utiliza como sensor de fuerzas. Cuando la deflexión y por lo tanto la fuerza que ejerce la punta sobre la muestra, alcanza un límite se detiene el acercamiento, y a continuación se comienza a mover la punta en el plano de la muestra, manteniendo la deflexión constante. Para ello se acerca o aleja convenientemente la punta de la muestra mediante un sistema de piezoeléctricos. Esta es la manera más simple de obtener una imagen de AFM.⁵⁴

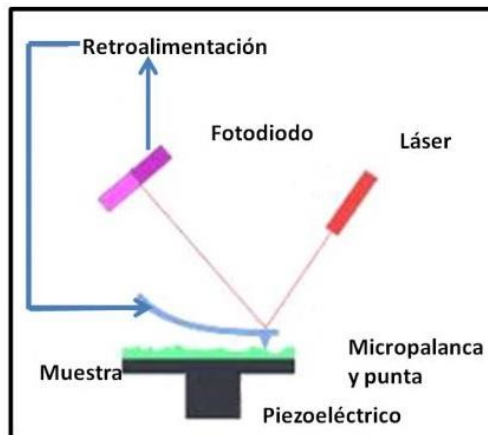
La figura 22 muestra el funcionamiento de un AFM, el sistema está formado por una punta en el extremo de la micropalanca, la cual gracias a la interacción punta-

⁵³ ZHONG, INNIS, Daryl, KJOLLER, Kevin & ELINGS, Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. [En línea]. *Surface Science Letters*. In Elsevier. Vol. 290. No.1. June, 1993, p. L688. Disponible en: Surface Science Letters

⁵⁴ SARID, Dror. Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic and atomic forces. New York: Oxford University. 1991.

muestra se flexiona permitiendo que se haga una medición gracias a su sistema de retroalimentación, el quipo emplea piezoeléctricos tubulares capaces de regular la posición relativa entre la punta y la muestra, de esta forma el sistema de retroalimentación emplea la señal de medida para mantener constante la deflexión de la micropalanca.

Figura 22. Esquema básico del funcionamiento de un AFM



Fuente: HERNÁNDEZ AGUILAR, Javier; REYNA, Luis; ORTIZ, Eric; ROJAS TREVIÑO, Salomón. Caracterización de materiales y nanomateriales por difracción de rayos x. [En línea]. Monterrey: Tecnológico de Monterrey. Disponible en: https://www.academia.edu/24048502/CARACTERIZACION_DE_MATERIALES_Y_NANOMATERIALES_POR_DIFRACCION_DE_RAYOS_X

En cuanto a su uso en nanotubos, esta técnica ofrece la capacidad de sondear los cambios en su morfología, cobertura superficial y longitudes, no obstante, el ruido térmico puede ser una importante interferencia a escala manométrica.⁵⁵ En cuanto al grafeno mediante esta técnica se puede obtener información del espesor, así como la disposición atómica superficial de sus átomos.⁵⁶

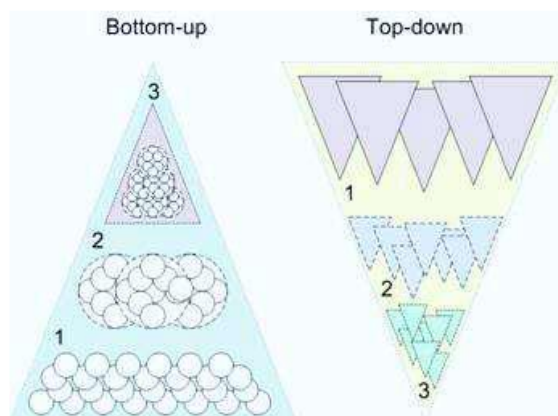
⁵⁵ MAGONOV, Sergei & WHANGBO, Myung Hwan. Surface analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. New York: VCH, 1996.

⁵⁶ LUI, Chun, Hung, LIU, Li, MAK, Kin Fai, FLYNN, George, HEINZ, Tony. Ultraflat graphene. In. *Nature*. Vol. 462, November, 2009, pp.339-341.

10. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES

Mediante la síntesis de los nanomateriales se puede tener control de la forma y tamaño de las partículas, así como de sus propiedades las cuales pueden ser adaptadas para una aplicación específica. Los métodos de síntesis de nanomateriales se dividen en dos grandes bloques, denominados en nomenclatura anglosajona como Top-Down (de arriba hacia abajo), que consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas e involucra principalmente métodos físicos y Bottom-Up (de abajo hacia arriba), que consiste en la fabricación de nanopartículas a través de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución e involucra principalmente métodos químicos.

Figura 23. Representación esquemática de las dos rutas para obtener nanopartículas

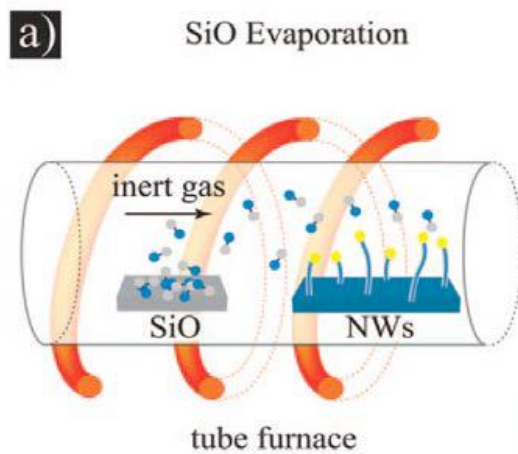


Fuente: SÁNCHEZ HIDALGO, Rubén. Implicación e influencia de las nanotecnologías y los nanomateriales en prevención de riesgos laborales. [En línea]. Centro de seguridad y salud laboral de Castilla León. Disponible en: https://bibliotecadigital.jcyl.es/es/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=10122066

Existen varios métodos que utilizan la aproximación Top-Down, los más representativos son:

- Evaporación térmica: consiste en el calentamiento del material hasta su evaporación, este proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que el vapor es condensado sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

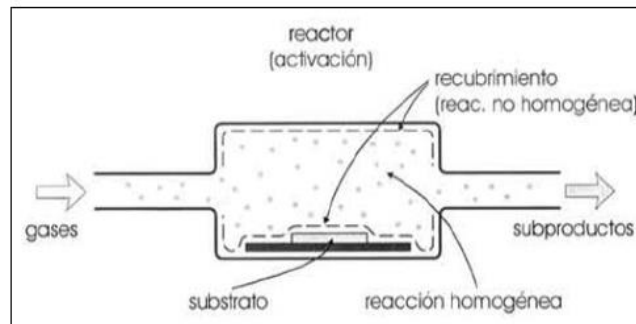
Figura 24. Esquema de una configuración de evaporación térmica



Fuente: KOLB; HOFMEISTER; SCHOLZ; ZACHARIAS; GÖSELE & MA. Electrochem. Soc., Vol. 151, No.7- G472, 2004.

- Deposito químico en fase vapor (CVD): este método consiste en la descomposición térmica de hidrocarburos con un catalizador metálico en una atmosfera inerte, donde dicha deposición se puede hacer por dos submétodos dentro de esta técnica: CVD térmico y el CVD catalítico.

Figura 25. Esquema general del depósito químico en fase vapor (CVD)



Fuente: CHOY, Kwangleong. Chemical vapour deposition of coatings. [En línea]. Progress in Materials Science Vol 48, No. 2, 2003. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3)

Mediante esta técnica se pueden producir nanotubos de carbono, fullerenos entre otras nanoestructuras, esta técnica es de bajo costo para la producción de nanomateriales, sin embargo, la mayor desventaja es que los nanomateriales sintetizados por esta técnica tienen más defectos por lo que conlleva menos resistencia de tracción.

- Preparación de clusters gaseosos: utiliza un láser pulsado de alta potencia que produce vapores atómicos metálicos que son conducidos en un gas inerte para ser depositados posteriormente en un óxido monocristalino u otro sustrato, este proceso se realiza bajo condiciones de ultra-alto vacío.
- Implantación de iones: en esta técnica los iones de un material son implantados en un sólido, modificando así las propiedades químicas y físicas, así como cambios estructurales, ya que la estructura cristalina del material puede ser dañado. El equipo utilizado en esta técnica consiste en una fuente de iones que se encarga de producir los iones del elemento deseado, un acelerador donde los iones electrostáticos son acelerados hasta alcanzar una alta energía y una cámara en donde los iones impactan contra el objetivo.

El mayor inconveniente que presentan los métodos Top-Down es que requieren de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por lo que la mayoría de veces se prefiere usar los Bottom-Up. Hay varios métodos que utilizan la aproximación Bottom-Up para la síntesis de nanopartículas mediante procedimientos químicos, los métodos más representativos de esta aproximación son:

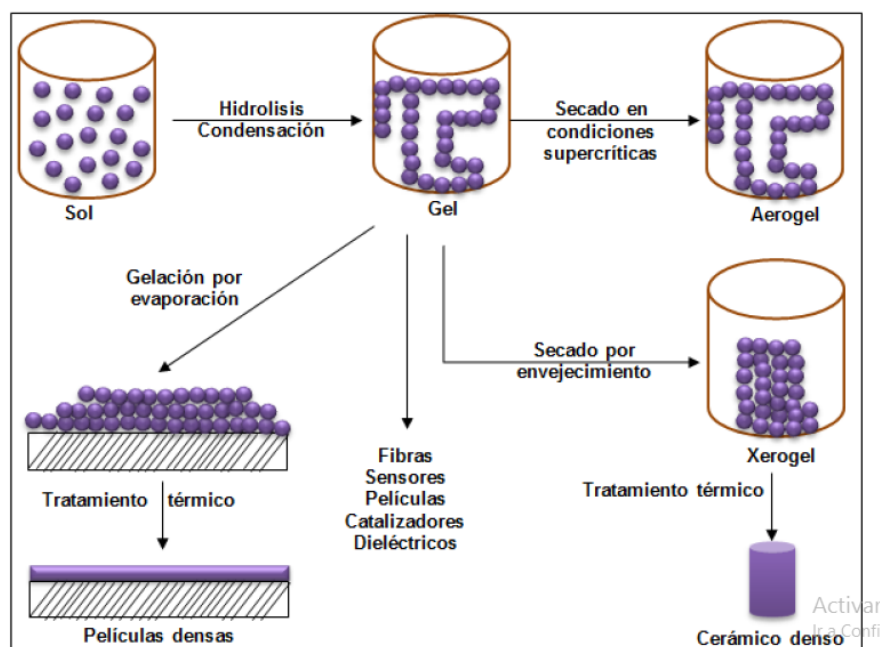
- Método coloidal: el método consiste en disolver una sal en el precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en fase continua o dispersante, este último puede actuar como reductor, como estabilizante o ambos. Mediante esta técnica el tamaño, la forma y la morfología pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la del medio dispersante.
- Reducción fotoquímica y radioquímica: en la síntesis de nanopartículas se modifica el sistema químico por medio de altas energías que son asociadas a la generación de reductores fuertemente activos como electrones y especies excitadas. La diferencia entre la reducción fotoquímica (fotólisis) y la radiación-química (radiólisis) está en el nivel de energía que utilizan. La síntesis fotoquímica se caracteriza por energías por debajo de los 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías entre 103 y 104 eV. Esta técnica tiene ventajas frente a otras, ya que este método produce nanopartículas de alta pureza, además de que permite producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.
- Irradiación con microondas: la irradiación con microondas produce nanopartículas con baja dispersión de tamaño, sin embargo, en esta técnica no siempre se logra tener un control preciso en la morfología del material. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, las cuales pueden calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Las muestras

conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica que ocasiona una pérdida de energía debido a la resistencia eléctrica del material. Actualmente el calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa para la síntesis de materiales a escala manométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo.

- Utilización de dendrímeros: la síntesis de nanopartículas también se ha lleva acabo usando emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que hacen posible la síntesis de nanopartículas modificando la forma y tamaño de los materiales, esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas que representan un nuevo tipo de macromoléculas que combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm, los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos de hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros.
- Método sol-gel: este método es ampliamente utilizado para la fabricación de nanomateriales. El proceso inicia con una solución química o sol que actúa como un precursor de una red integrada de partículas discretas o una red de polímeros. Los precursores más utilizados en este proceso son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que son sometidos a varias reacciones de hidrólisis y policondensación para lograr una dispersión coloidal, que más tarde luego de una polimerización forma un gel. Los alcóxidos se descomponen fácilmente ante la humedad, es por eso que la hidrólisis para la formación del gel se lleva a cabo usando alcoholes como solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita la cual ante la presencia del solvente se hincha, el gel se crea al aumentar la concentración de la especie dispersa y el solvente es atrapado en la red de partículas impidiendo que el

líquido sea separado, mientras que el líquido previene que el sólido colapse, la deshidratación del gel produce un residuo sólido elástico conocido como xerogel. Finalmente, el material es deshidratado y tratado térmicamente para obtener el material nanoestructurado. Este método es atractivo ya que involucra procesos a bajas temperaturas, alta pureza y homogeneidad.

Figura 26. Esquema general del proceso sol-gel



Fuente: DAMIANI MANZANO, Claudia Rocío. Síntesis del sistema de BaTiO₃ dopado con ER para aplicaciones ópticas. [En línea]. Tesis de maestría, en mención en Tecnología avanzada. México: Instituto Politécnico Nacional. Noviembre 2009. Disponible en: https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/7895/1/2383_tesis_Diciembre_2010_1848326128.pdf

Como se mencionó anteriormente, en general los métodos para la síntesis de nanomateriales se clasifican en top down y bottom up, estos métodos tienen ventajas y desventajas, algunas de las cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos usados para la síntesis de nanomateriales

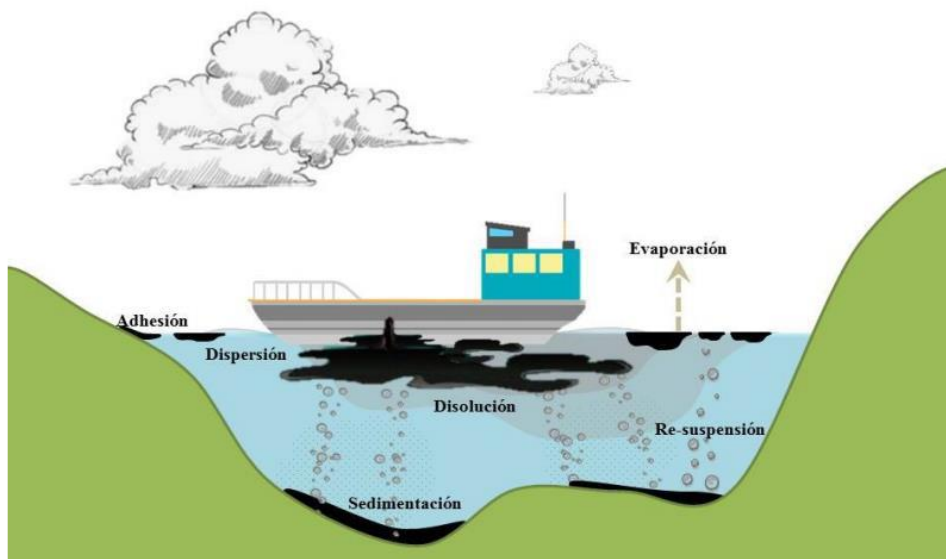
CARACTERÍSTICAS	TOP-DOWN	BOTTOM-UP
Tamaño de la estructura	Mayor a 100 nm	De 10 a 100 nm
Distribución de tamaño de partícula	Amplia	Estrecha
Cantidad de material producido	Alta	Baja
Morfología	No uniforme	Uniforme
Composición de las estructuras	No uniforme	Uniforme
Costo	Alto	Bajo

Fuente: ROUCOUX, Alain; SCHULZ, Jürgen; & PATIN, Henri. Reduced Transmition Metal. Rennes, France: American Chemical Society. *Chem. Rev.* Vol 102, No. 10. September 2002.

11. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS SEGÚN LA ZONA AFECTADA

Las actividades en la industria petrolera en todas sus fases, ya sea en las etapas de explotación y prospección generan impactos ambientales y cambio de la biodiversidad como lo son los cambios en el uso del suelo, contaminación de aguas superficiales y subterráneos, modificaciones bióticas sobre hábitats naturales, entre otros. El vertimiento de hidrocarburo sobre un cuerpo de agua crea una mancha superficial cuyo espesor y área serán proporcionales a la cantidad de crudo derramado y de la forma en la que el crudo se haya vertido en el agua, los compuestos más ligeros se concentran sobre la mancha conformando una fase volátil que se evapora, debajo de la capa superficial de la mancha de hidrocarburo se forman dos fases, una soluble y otra dispersa, la primera compuesta por aromáticos y heterocíclicos y la segunda se da por el transporte vertical de gotas de crudo entre la mancha y la columna de agua, sin embargo, la presencia de otros cuerpos pueden ocasionar que el hidrocarburo se adhiera a ellos haciendo que se precipiten hacia el fondo (ver figura 27).

Figura 27. Proceso de transformación de una mancha de petróleo derramada en un cuerpo de agua



Fuente: IBARRA MOJICA, Diana Marcela. Metodología para evaluación de vulnerabilidad ambiental ante derrames de hidrocarburos en ríos. Tesis de maestría en mención a Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015⁵⁷.

Colombia es un país con una posición geográfica estratégica para el transporte de mercancías por vía terrestre y marítima. Las zonas más vulnerables a derrames de hidrocarburos son aquellas donde la industria ha posicionado sus infraestructuras, cargue, descargue y rutas por donde se transporta el hidrocarburo ya sea por oleoductos o carreteras. Las zonas en Colombia donde se ha establecido la industria o se generan actividades de la misma y por ende son propensas a algún tipo de contaminación son: los Llanos Orientales, Magdalena medio y alto, Costa Atlántica y Costa Pacífica.

Colombia es un territorio que goza de gran biodiversidad y una gran abundancia de fuentes fluviales y como tal estas se deben proteger para su preservación y

⁵⁷ IBARRA MOJICA, Diana Marcela. Metodología para evaluación de vulnerabilidad ambiental ante derrames de hidrocarburos en ríos. Tesis de maestría en mención a Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

conservación, es por ello que el país es potencialmente vulnerable cuando se presenta algún tipo de derrame y es indispensable contar con planes de contingencia eficientes y eficaces para que los derrames de crudo sean atendidos a mayor brevedad posible sin que se generen grandes impactos a la zona afectada, estas zonas pueden ser terrestres o fluviales y el comportamiento del crudo, propagación y afectación será diferente en cada una de ellas dependiendo de otras variables como la cantidad derramada, el tipo de crudo, etc. Un derrame de crudo se puede producir por accidentes involuntarios, accidentes por sabotaje, fallas en la operación o mantenimiento de los equipos, eventos naturales como lo son deslizamientos, derrumbes, crecientes de ríos. Los efectos de un derrame dependerán principalmente de las características del crudo y de las del ambiente, entre los principales efectos que se pueden presentar esta la muerte de los organismos por asfixia, efectos negativos sobre la reproducción y propagación de la fauna y flora, muerte de animales por envenenamiento, sea por absorción o por contacto, entre otros.

11.1 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS EN ZONAS FLUVIALES

Cuando un hidrocarburo es derramado en un medio fluvial ocasionan una serie de cambios físicos y químicos que llevan a la descomposición del hidrocarburo en sus componentes tóxicos y volátiles, debido a los procesos por los cuales se ve afectado (figura 27), los principales son los siguientes:

11.1.1 Adhesión. Es un proceso ambiental en el que se dificulta e impide la recuperación y la limpieza de los hidrocarburos, además de generar un cambio en el comportamiento y las propiedades físicas de una columna de agua. Los hidrocarburos que no son evaporados, se adhieren a diferentes superficies presentes en un medio fluvial, como vegetación acuática flotante o sumergida,

diferentes especies animales que pueden ser recubiertas por el crudo, o a escombros que proporcionan superficies de adhesión.

11.1.2 Evaporación. Este proceso se da justo después del derrame y es el más importante para la degradación del crudo en cuerpos de agua, esto depende del espesor y el área de la mancha, así como las propiedades del hidrocarburo entre más ligero y volátil sea el crudo más rápido será su evaporación, además de otras variables como la temperatura ambiente, la velocidad del viento ya que la tasa de evaporación de acelera a mayor viento por la acción del oleaje, la radiación y la agitación del agua.⁵⁸

11.1.3 Emulsificación. Una emulsión es la mezcla de dos líquidos no miscibles compuesta por una fase dispersa y una continua, al mezclarse el agua y el petróleo se forma una emulsión de agua en aceite. La emulsificación es un proceso físico-químico, donde algunos de sus componentes se empiezan a acumular en la interface petróleo-agua formando una capa de asfáltenos y resinas que actúan como agentes surfactantes, que se oponen a la unión de variados fragmentos del petróleo derramado, encerrando las partículas de agua en cabezas aromáticas polares en su interior y las colas de cadena alifática en la fase del crudo.⁵⁹

11.1.4 Esparcimiento. Cuando se presenta un derrame, las fuerzas mecánicas como la gravedad, tensión superficial, viscosidad e inercia son las primeras en actuar junto con la fuerza de arrastre que es producida por el viento y el oleaje provocando la expansión de la mancha de crudo, sin embargo, la viscosidad del crudo también es un factor que influye en la velocidad de propagación de la mancha. Debido a la tensión superficial se forma una capa delgada entre aceite y agua, entre más delgada sea esta capa mayor será el área cubierta por la misma, debido al

⁵⁸ THE NATIONAL ACADEMIES PRESS. Spills of Diluted Bitumen from Pipelines: A Comparative Study of Environmental Fate, Effects, and Response. [Enlinea]. Washington: Committee on the Effects of Diluted Bitumen on the Environment Board on Chemical Sciences and Technology Division on Earth and Life Studies, 2016. Disponible en: <https://www.nap.edu/read/21834/chapter/1#ii>

⁵⁹ FATE AND EFFECTS OF SPILLED OIL. General Oil Spill Response Plan. September, 1999, p. 1-18.

desbalance entre las fuerzas de tensión y la tensión interfacial de ambos fluidos, el aceite tiende a esparcirse sobre la superficie del agua, ya que la tensión superficial del aceite es mayor que la de las otras dos.

11.1.5 Dispersión. Es un proceso que consiste en la disgregación de la mancha de crudo en gotas de diferentes tamaños que se incorporan a la columna de agua por acción de las olas, la formación de las gotas de mayor tamaño se debe a la presión dinámica de la columna de agua, y las gotas más pequeñas se producen por esfuerzos viscosos como producto entre la corriente de agua y la superficie de la mancha de crudo.

11.1.6 Disolución. Es el proceso de estabilización química de los componentes del hidrocarburo en el agua, donde los hidrocarburos con menor peso molecular y componentes polares se disuelven en la columna de agua, el proceso de degradación se da por la acción microbiana y la oxidación que generan compuestos polares que al tener afinidad con el medio se disuelven en la columna de agua.

11.1.7 Sedimentación. Se da cuando el hidrocarburo se deposita en el fondo de la columna de agua. La sedimentación se genera por aumento de la densidad del hidrocarburo a través de procesos fisicoquímicos y por adhesión del crudo a partículas dispersas en la columna de agua.

11.2 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS EN ZONAS TERRESTRES

El comportamiento del hidrocarburo en zonas terrestres está ligado a factores como la topografía del terreno, la permeabilidad del suelo, la vegetación del terreno, así como las propiedades del crudo.

Los siguientes procesos se presentan cuando ocurren derrames de crudo en zonas terrestres:

11.2.1 Infiltración. Cuando se derrama petróleo sobre la superficie terrestre, este tiende a filtrarse en el terreno por acción de la gravedad. La filtración sobre el terreno dependerá de la humedad del mismo, la permeabilidad y las propiedades del crudo derramado. Dependiendo del tamaño y la distribución de las partículas del suelo y de la viscosidad del hidrocarburo permitirá alcanzar una mayor o menor profundidad de filtración de crudo.

11.2.2 Adherencia superficial. La adherencia se presenta sobre la vegetación que hay en la zona afectada por el derrame, ya que la zona vegetal queda impregnada por el hidrocarburo, la cantidad de crudo adherido en la zona se da en función de la topografía del terreno, la densidad de la capa vegetal y que tan viscoso es el hidrocarburo derramado.

11.2.3 Biodegradación. La biodegradación es un proceso que se da dependiendo de algunos factores como los componentes del hidrocarburo, la acidez y fertilidad del suelo, la temperatura ambiente, y la aireación del lugar. Una vez ocurre el derrame de hidrocarburo, los microorganismos del suelo degradan el crudo mediante fluidos como nitrógeno, oxígeno, entre otros elementos.

11.2.4 Evaporación. Cuando ocurre un derrame de hidrocarburo, se estima que se puede perder de un 30% a un 50% del volumen de petróleo que es derramado, esto mediante el proceso de evaporación. La velocidad a la que se pueda dar la evaporación del crudo dependerá de los componentes del hidrocarburo, ya que si es un crudo liviano su evaporación será más rápida mientras que con un crudo pesado conlleva más tiempo, además se deben tener en cuenta otros factores como la temperatura del suelo y el tiempo que el petróleo este expuesto en el sitio del derrame.

12. ANÁLISIS DE LA IMPLEMENTACIÓN DE NANOMATERIALES PARA RESTAURAR ZONAS AFECTADAS POR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN COLOMBIA

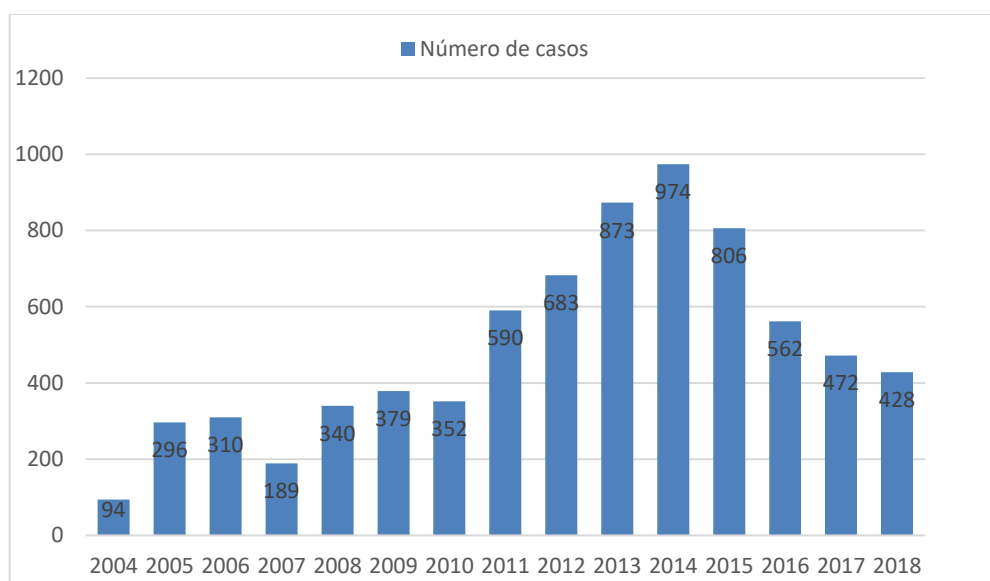
En los últimos años en el país han sido derramados alrededor de 3.7 millones de barriles de crudo, una de principales causas de derrames se deben a la acción de terceros y atentados de grupos armados al margen de la ley, según la agencia nacional de hidrocarburos (ANH) en los años 2012 y 2013 se presentaron los más altos volúmenes de crudo derramado por atentados terroristas, registrándose una cantidad de 62.636 y 155.183 barriles respectivamente, otras causales de derrames son las fallas operativas, sucesos naturales y volcamiento de carrotanques, sea cual sea el origen, un derrame del crudo contamina los cuerpos de agua, afecta la seguridad alimentaria de las comunidades aledañas que vivan de la pesca o la agricultura, genera enfermedades y pone en riesgo a una variedad de especies de animales y plantas.

Teniendo en cuenta los registros de la Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA), cuya información es recopilada de informes enviados por usuarios y empresas que intervienen cuando ocurre un derrame de crudo, se procedió a clasificar la información de los últimos 15 años en el número total de casos reportados de derrames, que departamentos tienen mayor incidencia, el volumen total de crudo derramado, así como las causas que originan las emergencias. La información detallada se encuentra consignada en los anexos.

Alrededor de 7200 casos de derrames de hidrocarburos se han reportado en el periodo de 2004 a 2018 en el país, en la figura 28 se observa el número de casos reportados por año, donde se evidencia un crecimiento hasta 2014. Durante el periodo de 2013 a 2015 se presentaron el mayor número de derrames, alcanzando un valor máximo en el año 2014 con un total de 974 casos reportados. Según la

ANH los departamentos que presentaron mayor volumen de crudo derramado son Tolima, Cundinamarca, Norte de Santander, Putumayo, Nariño y Arauca. En el anexo C se encuentra registrado el volumen de hidrocarburo derramado por departamento.

Figura 28. Número de casos totales de derrames de hidrocarburos reportados por año



Cuando se presenta un incidente, se debe tener en cuenta el tipo de hidrocarburo derramado para poder dar respuesta al derrame e implementar el método de contención más adecuado, en la siguiente tabla se muestra la clasificación de los productos derramados en el país.

Tabla 3. Clasificación de los hidrocarburos y los compuestos derramados

Aceites tipo 1	Gasolina, combustibles livianos.
Aceites tipo 2	Diésel, biodiesel, fuel oil no 2-4.
Aceites tipo 3	Petróleo crudo, hidrocarburos medianos
Aceites tipo 4	Crudos pesados, fuel oil no 6.
Aguas de proceso	Aguas con trazas de aceite, de formación, procesos (producción e inyección), industrial (tratada y residual),
Gas	GLP, metano, propano
Fluidos de proceso	Formación, perforación, producción.
Otros	Químicos, cortes de perforación

Los hidrocarburos que presentan una tasa de mayor accidentalidad en el país son los aceites tipo 3, seguido de los aceites tipo 2, el diésel es el producto de aceite tipo 2 que más se derrama. Los departamentos más afectados por derrames de diésel son: Santander, Bolívar y Caldas. La información del tipo de fluido derramado por departamento esta detallada en el anexo D.

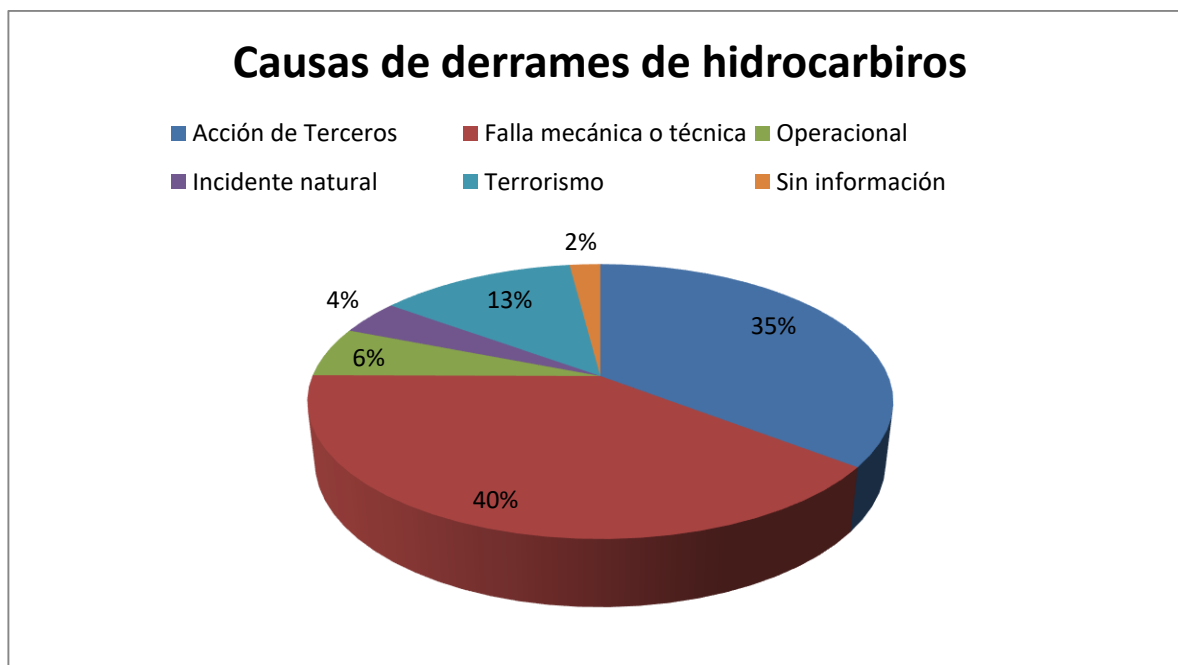
El costo de la atención de contingencias a nivel nacional en el periodo estudiado se estima que fueron alrededor de los \$ 300 mil millones de pesos. Los departamentos donde ha sido mayor la inversión para restaurar las zonas afectadas han sido: Putumayo, Norte de Santander y Nariño. En el anexo E se encuentra la información detallada del costo de remediación de derrames por departamento.

Según la información recolectada por el ANLA se determinó que hasta el 2011 y años anteriores a este, la causa con mayor número de incidencias se debía a la acción de terceros con alrededor de 1200 casos. No obstante, posteriormente al año 2011 las fallas mecánicas o técnicas empezaron aumentar, llegando a aumentar su incidencia en derrames de hidrocarburos un 50%. Las causas de derrames se clasifican en 5 categorías (ver tabla4).

Tabla 4. Causas de derrames de hidrocarburos

Acción de terceros	Perforación ilícita. Alteración de equipos por persona desconocidas Hurto de equipos.
Falla mecánica o técnica	Roturas o fallos de material. Rebose de fluidos por taponamiento. Daño de equipos.
Falla operacional	Volcamientos de carro tanque. Daños por golpes de máquinas en operaciones. Error en el manejo de válvulas.
Incidente natural	Fuertes precipitaciones o lluvias. Deslizamiento de tierras y fenómenos de erosión. Sismos, terremotos o fenómenos naturales
Terrorismo	Atentados con cargas explosivas. Impactos de proyectil a las tuberías

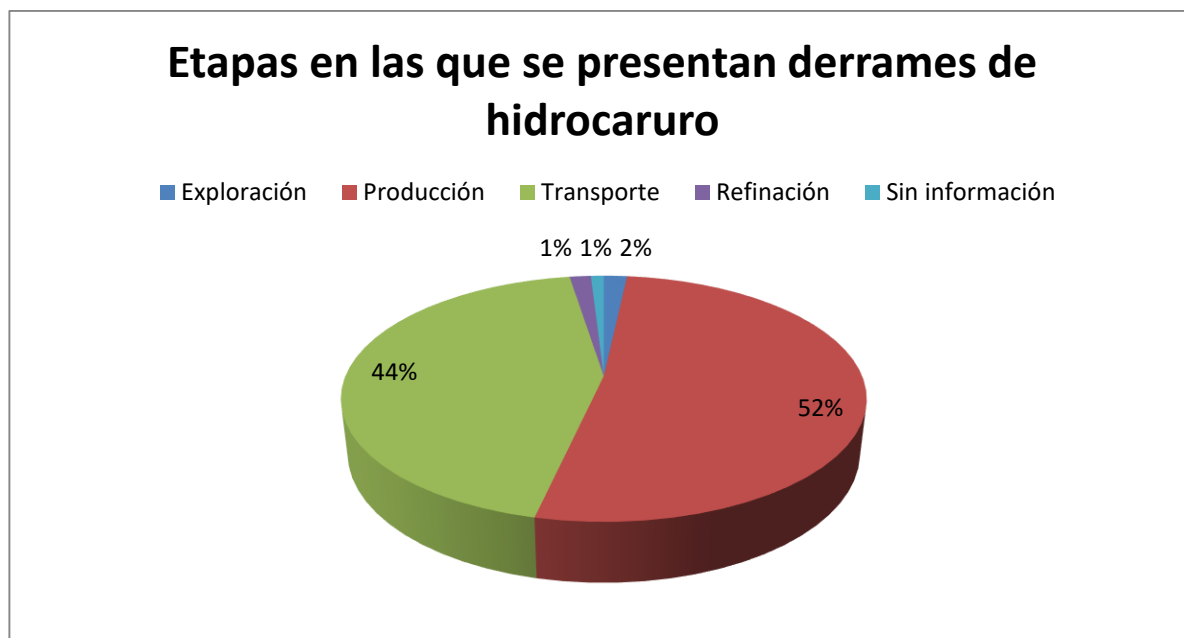
Figura 29. Número total de casos por causa durante el periodo de estudio



Durante el periodo de estudio las causas más frecuentes de derrames de hidrocarburos en el país corresponden a las fallas mecánicas o técnicas con aproximadamente el 40% de los casos totales, seguido por acción de terceros con cerca del 35%, Terrorismo con 13%, fallas operacionales con 6% y finalmente accidentes naturales con un 4% de los casos totales. En el anexo F se consigna el número de causas más detallado por departamento.

Un derrame de hidrocarburos se puede dar en diferentes etapas que se llevan a cabo en la industria petrolera las cuales son: exploración, producción, transporte y refinación. En la figura 30 se muestra las etapas y el porcentaje de incidencia que presenta cada una en el país.

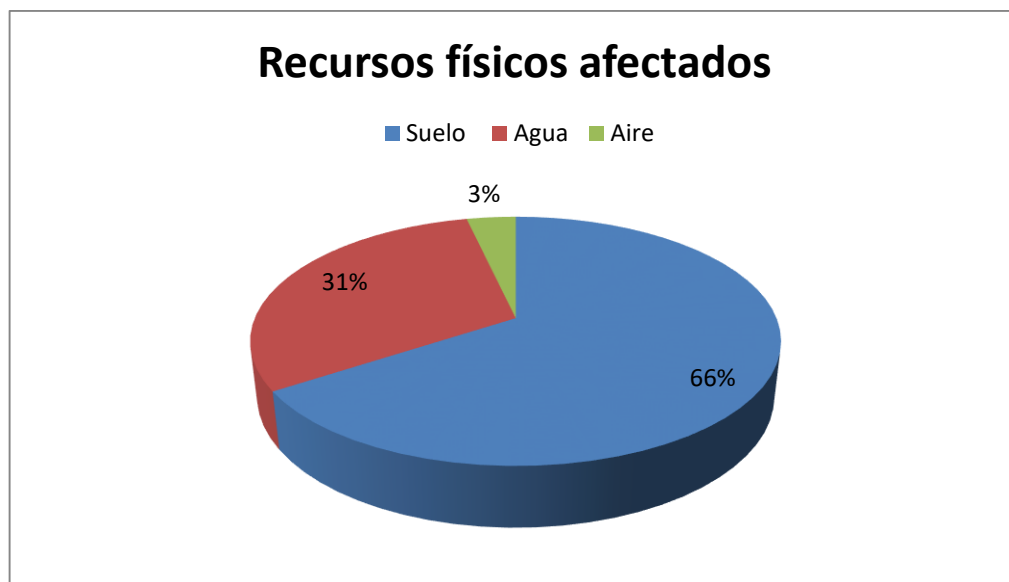
Figura 30. Etapas del proceso donde se presentan los derrames de hidrocarburos



En la etapa de procesos en la que se presenta mayor número de incidentes es en producción con alrededor del 52% del total de los casos, seguido por transporte con un 44% y finalmente exploración y refinación con un 2% y un 1% respectivamente. En el anexo H se especifican el número de incidentes que presenta cada etapa por departamento.

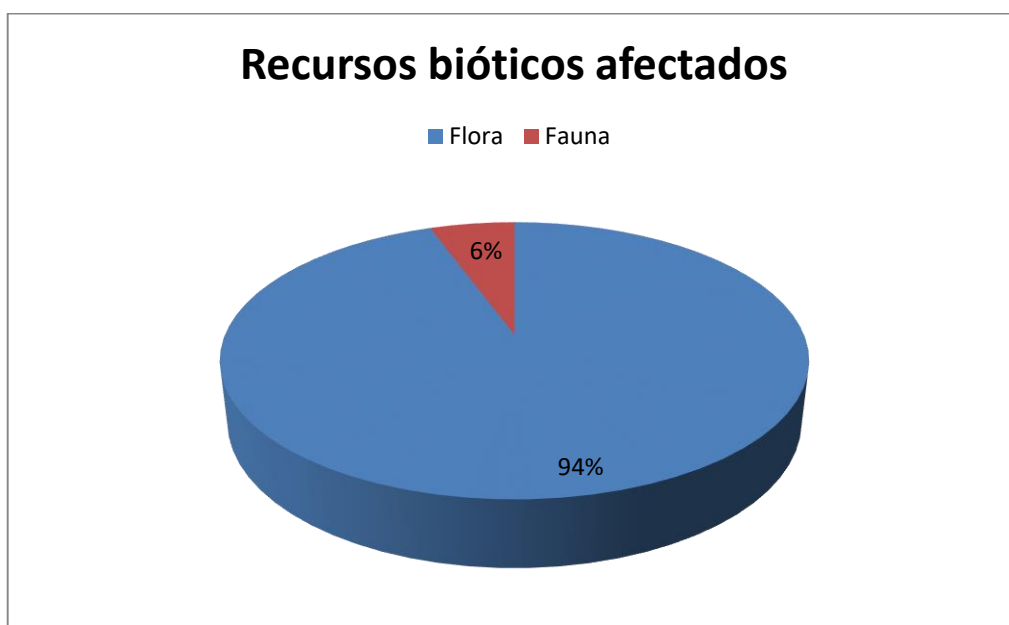
Los recursos afectados por derrames de hidrocarburos en Colombia se clasifican en físicos (suelo, agua, aire), bióticos (fauna y flora) y socioeconómicos (propiedad privada, comunidad y cultivos). Los recursos más afectados en el país son los físicos con un 67% seguido de los bióticos con 20% y finalmente los socioeconómicos con un 13%.

Figura 31. Afectación de recursos físicos por derrames de hidrocarburo



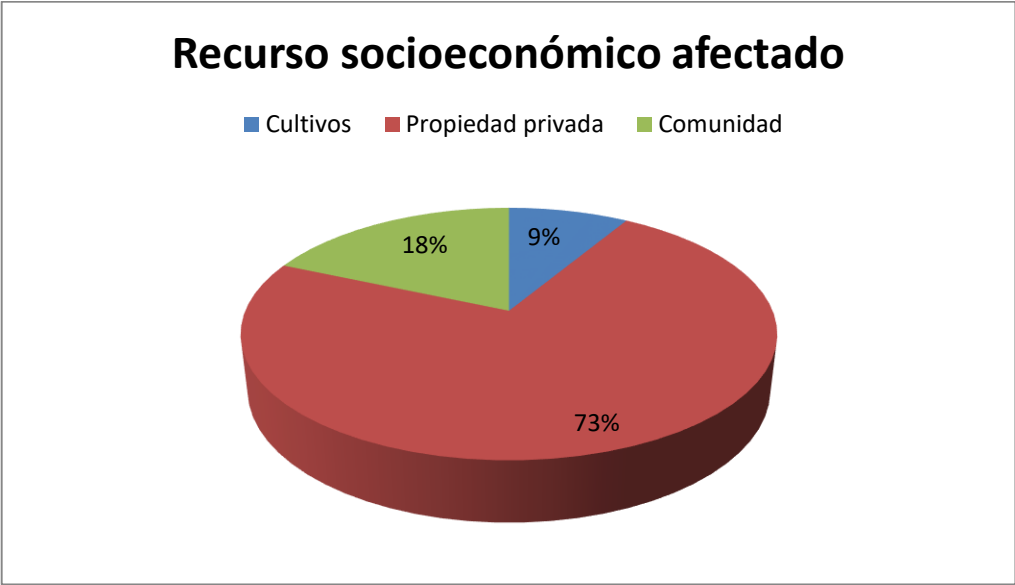
El recurso físico de mayor afectación fue el suelo con aproximadamente 66% de los casos totales, seguido de agua con un 31% y finalmente el aire con un 3% de los casos totales.

Figura 32. Afectación de recursos bióticos por derrames de hidrocarburo



El recurso biótico mayor afectado en el país es la flora con un 94% de los casos totales, mientras que la fauna presenta un 6% de afectación de los casos totales en el país.

Figura 33. Afectación de recursos socioeconómicos por derrames de hidrocarburo



Los recursos socioeconómicos con mayor afectación fueron los daños a la propiedad privada con aproximadamente 73% de los casos totales, seguido de los daños a la comunidad con aproximadamente 18% y finalmente daño a cultivos con un 9%. En el anexo G se especifica el número de afectación a los recursos por departamento.

13. IMPACTO DE LOS NANOMATERIALES APLICADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Los nanomateriales tienen gran potencial en la remediación de derrames de petróleo debido a su propiedad única de humectabilidad. Se pueden diseñar nanopartículas con superhidrofobicidad y alta oleófilia que pueden absorber cantidades masivas de crudo. La nanotecnología se puede diseñar como aerogeles, nanocompuestos magnéticos, nanomembranas, descomposición fotocatalítica de TiO_2 , mallas de CNT, organoarcillas y nanoestructuras de carbón, cada uno de estos nanomateriales tiene sus ventajas y limitaciones ya que la aplicación de la nanotecnología para la limpieza de derrames de petróleo todavía está en su etapa inicial, sin embargo, ofrece una gran promesa para el futuro. En los últimos años, ha habido interés particularmente creciente en todo el mundo por explorar y encontrar soluciones adecuadas para limpiar los derrames de petróleo mediante el uso de nanomateriales.

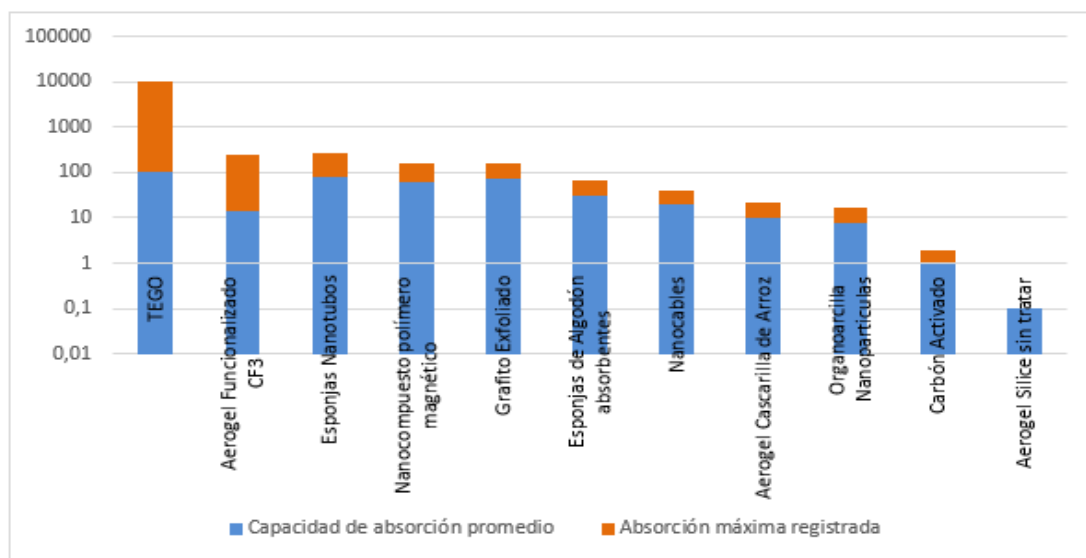
Las superficies sólidas con súper hidrofobicidad y superoleofibia pueden separar el petróleo y el agua, una superficie súper hidrofóbica puede hacer que las gotas de agua se desprendan completamente, ya que tiene un ángulo de contacto con el agua superior a 1050. Por otro lado, un ángulo de contacto inferior a 50 hará que el aceite se adhiera a la superficie. Al usar esta propiedad, una superficie sólida con humectabilidad única puede repeler el agua y adherir el aceite y separarlos. Es posible construir un implemento como membrana, filtro o esponjas que tenga un procesamiento de superficie con una combinación única de propiedad superhidrófoba y superoleofílica, el rendimiento de estas tecnologías depende de la capacidad de absorción de los materiales no porosos, la selectividad para los solventes orgánicos y el aceite.

13.1 FACTORES EN LA IMPLEMENTACIÓN DE SOLUCIONES BASADAS EN NANOTECNOLOGÍA

Para la implementación exitosa en un escenario del mundo real, se deben considerar cuidadosamente una serie de factores. Los problemas críticos que deben examinarse se presentan a continuación.

13.1.1 Criterio de desempeño. Las nanomembranas, filtros, esponjas, dispersantes químicos entre otras, juegan un papel importante en la remediación de derrames de petróleo. El rendimiento de los materiales nanoporosos está principalmente limitado por su capacidad de absorción, selectividad de disolventes orgánicos y aceite, velocidad de absorción, química de superficie adaptable, etc. Como se puede ver en la siguiente tabla de columnas, las cuales hemos ubicado de manera descendiente según su capacidad de absorción.

Tabla 5. Capacidad de absorción de nanomateriales estudiados



Fuente: KHARISOV, Boris; DIAS, Rasika & KHARISSOVA, Oxana. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. [En línea]. Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol 12. October 2014. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.09.013>. [Modificado por los autores]

De la tabla 5 se puede observar que cada método dependiendo de la capacidad de retener hidrocarburos tiene dos colores, el color azul indicará su absorción promedio mientras que el color naranja indicará la máxima capacidad registrada que este puede retener respecto a su densidad, siendo entre 1,83 y 4,1 mg/cm³, para el TEGO, de 2 a 3 mg/cm³ para el aerogel funcionalizado con CF₃ y para el aerogel de sílice sin tratar, de 5 a 10 mg/cm³ para las esponjas de nanotubos, de 6 a 9 mg/cm³ para los nanocompuestos de polímero magnético, de 6 mg/cm³ para el grafito exfoliado, de 10 a 17 mg/cm³ para las organoarcillas de nanopartículas, de 65 mg/cm³ para el aerogel de cascarilla de arroz, teniendo los valores más altos las esponjas de algodón absorbentes con 240 a 250 mg/cm³, los nanocables con 286 mg/cm³, y finalmente el carbón activado con una densidad de 2000 mg/cm³. Se puede apreciar que las nanotecnologías a base de carbono con membranas o nanotubos presentan mayor absorción, siendo las técnicas de TEGO, los aerogeles funcionalizados con CF₃ y esponjas de nanotubos de carbono, las de mejor capacidad para retener hidrocarburos, lo que indica que pueden ser las tecnologías que mejor se desarrollen en un futuro, sin embargo su mayor inconveniente está en el costo de elaboración que por ahora representa un reto económico, pero se espera que en los próximos años se pueda desarrollar técnicas de producción de estos nanomateriales manteniendo o mejorando sus características. Otro nanosorbente que tiene una capacidad excelente para absorber aceite es el RECAM que absorbe 90 g de aceite por 1 g de RECAM.

Otro factor importante a considerar de los nanomateriales que se empleen para la limpieza de derrames de petróleo es que puedan flotar en el agua y no se hundan con el tiempo incluso si absorbe el petróleo. Algunos nanomateriales como las esponjas CNT, aerogeles, TEGO, membranas de nanotubos, espumas, etc. Son de naturaleza completamente flotante aún después de absorber el aceite. La naturaleza boyante de los nanomateriales facilitaría su eliminación y, por lo tanto, la contaminación del agua podría evitarse por completo.

13.1.2 Sinergias multifuncionales. Los nanomateriales que se combinan con diferentes características funcionales tales como propiedades químicas (hidrofobicidad, hidrofiliidad y oleofiliidad), magnéticas, mecánicas y fotocatalíticas, tienen una mayor capacidad para una eliminación más eficiente de los derrames de petróleo de la superficie del agua. Un ejemplo de esto es un compuesto de polímero de magnemita y Fe_2O_3 dentro de la matriz de un polímero de resina alquídica. En este compuesto, la capacidad de eliminación de aceite es la suma de dos efectos distintos que surgen de la fuerza magnética y la afinidad química entre la resina y el aceite. Otro producto fascinante desarrollado por Blue Gold USA es Organozorb[™], que combina la nanotecnología y la biotecnología para la biorremediación de hidrocarburos, lo que da como resultado la limpieza total y la erradicación del derrame de hidrocarburos y petróleo. El nano- TiO_2 es otro material altamente eficiente y de bajo costo que tiene un potencial significativo para la degradación fotocatalítica de la fracción de petróleo crudo soluble en agua, y por lo tanto un candidato prometedor para minimizar el impacto de compuestos de petróleo crudo en aguas contaminadas. Recam® es un producto comercial basado en carbono nanoestructurado que contiene células de grafeno y CNT. Los aerogeles de sílice también tienen un potencial significativo como material candidato para la adsorción selectiva de aceite. Sin embargo, son frágiles y propensos a agrietarse durante el proceso de secado a presión ambiente.

13.1.3 Aspectos de ingeniería. La implementación de la nanotecnología para la remediación de derrames de petróleo exige que los nanomateriales estén diseñados o empaquetados adecuadamente para facilitar su aplicación. Por ejemplo, el TEGO, es un material en polvo que debe estar contenido en grandes sacos porosos hechos de polipropileno o tela de polietileno o película porosa, en forma de una lámina de espuma. Esta estructura de celda abierta permite el contacto entre el aceite y la superficie del TEGO. La ventaja de este sistema es que una vez absorbe puede enrollarse para su almacenamiento. Otro ejemplo práctico es el robot marino de MIT que incorpora una malla de nanocables absorbente de aceite. Es capaz de navegar

de forma autónoma por la superficie del océano para recoger petróleo de superficie y procesarlo en el sitio.

13.1.4 Factor medioambiental. Los nanomateriales pueden presentar un riesgo toxicológico debido a la alta actividad biológica. Algunas nanopartículas tienen un efecto negativo en la vida humana cuando se inhalan, se absorben a través de la piel o se ingieren. Puede viajar a través de la cadena alimenticia y afectar el sistema ecológico. Además, podrían dañar microbios importantes en el medio ambiente. El TiO_2 y MnO mostraron toxicidad a nivel bacteriano y también podrían afectar las células humanas cuando se inhalan. La fotosíntesis de TiO_2 produce peróxido de hidrógeno y algunas otras especies tóxicas que son dañinas para el medio ambiente. Algunas especies magnéticas también muestran signos de toxicidad. Sin embargo, el efecto tóxico real varía en diferentes casos y requiere una extensa investigación con diferentes dosis para todos los nanomateriales. En vista de estas preocupaciones ambientales, existe una clara necesidad de llevar a cabo estudios detallados y generar los datos requeridos sobre los efectos toxicológicos de los nanomateriales. Tal generación de datos es especialmente pertinente en el caso de los nanodispersantes, que pueden causar daño a organismos en cuerpos de agua. Al tratar con materiales nanoestructurados como Nanoespojas de CNT, membranas de nanocables, etc, es esencial garantizar que estos nanomateriales no se desprendan del producto y puedan contaminar el agua. Por ejemplo, la nano-titania es un material fotocatalítico importante utilizado para la remediación del derrame de petróleo, pero existe una dificultad en su separación y recuperación después del uso, y las nanopartículas de TiO_2 no recuperadas pueden entrar en células humanas o animales y mostrar efectos tóxicos.

13.1.5 Aspectos de costos y viabilidad comercial. La viabilidad comercial y el costo dependen del nanomaterial, su mantenimiento y posibilidad de aplicación. Por ejemplo, el nanocompuesto magnético y la membrana de nanocables pueden absorber gran cantidad de petróleo mediante la remediación in situ, mientras que la

fotocatálisis con TiO_2 y la malla CNT-SS requieren la extracción de agua contaminada y la remediación ex situ a través de la filtración. El último método aumenta el costo con el transporte adicional y limita la cantidad de agua que se puede tratar, ya que es imposible transportar el agua del océano en poco tiempo. Aunque este método puede absorber casi el 90% del petróleo, no es una opción viable para tratar el derrame masivo de petróleo en el océano. La mejor opción para la remediación de derrames de petróleo es el nanocompuesto magnético, sin embargo, no tiene un amplio rango de selectividad de absorción de aceite.

El factor principal para la viabilidad comercial de la tecnología depende fundamentalmente del costo del producto, que incluye el costo de la materia prima y el costo de fabricación. Esto es especialmente relevante en el caso de derrame de petróleo masivos que requieren una gran cantidad de material para la operación de limpieza. El aerogel es uno de los principales candidatos para la mitigación de derrames de petróleo; sin embargo, su alto costo es un factor importante que ha impedido su comercialización en la industria. Actualmente, el costo del aerogel producido por secado supercrítico es de aproximadamente 2870 dólares por kilogramo, mientras que el aerogel fabricado a partir de cáscara de arroz cuesta solo 276 dólares por kilogramo, lo que hace que esta última sea una propuesta comercialmente viable. Otra opción interesante es usar el aerogel a base de arcilla (Aeroclay), que utiliza solo arcilla, polímero y agua como materia prima; por lo tanto, se espera que su costo de producción sea mucho más bajo que los aerogeles de sílice. Además, también es muy flexible en naturaleza (a diferencia del aerogel de sílice), que es una propiedad deseable para recuperar el aceite absorbido solo comprimiendo el aerogel.

Los materiales nanoestructurados de carbono como las esponjas CNT, VACNT, Recam y HRCM también son materiales emergentes que tienen un gran potencial para la limpieza y recuperación de derrames de petróleo debido a sus excelentes propiedades. Como estos se basan principalmente en nanotubos de carbono y

grafeno, la economía seguramente desempeñará un papel importante en la determinación de su viabilidad comercial. Actualmente, los MWCNT tienen un precio de 100-150 dólares por kilogramo y se espera que se reduzcan a 10-20 dólares por kilogramo en el futuro. El precio actual de los nanomateriales de grafeno es de 385-525 dólares por kilogramo y se predice que se podrían producir a 11 dólares por kilogramo. Por lo tanto, es probable que estas tecnologías se conviertan en soluciones comercialmente viables para la limpieza de derrames de petróleo en el futuro. Además de los costos de producción, la viabilidad económica de una tecnología para la limpieza de derrames de petróleo también depende de otros factores de desempeño tales como la capacidad de absorción, velocidad de extracción de petróleo crudo, factor de regeneración, reciclabilidad, costo de eliminación del material, entre otros.

Tabla 6. Comparación de efectividad entre mecanismos convencionales y nanomateriales.

Método	Selectivo	Recupera Aceite	Nocivo para el medio ambiente	Reutilizable	Clasificación de hidrocarburos				capacidad de absorción (g/g)	Efectividad
					tipo1	tipo 2	tipo 3	tipo 4		
Barreras	SI	NO	NO	SI	✓	✓	✗	✗	N/A	Buena
Dispersantes	SI	NO	SI	NO	✓	✓	✗	✗	60-70	Buena
Quema in situ	SI	NO	SI	N/A	✓	✓	✗	✗	N/A	Alta
Sorbentes	SI	NO	NO	si	✓	✓	✗	✗	abr-16	Buena
TEGO	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✓	✓	1000	Alta
AerogelFuncionalizado CF3	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✓	✓	14-237	Alta
Esponjas Nanotubos	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✗	✗	80-180	Alta
Nanocompuesto polímero magnético	SI	SI	SI	SI	✓	✓	✓	✓	59-95	Alta
Grafito Exfoliado	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✓	✓	76-89	Alta
Esponjas de Algodón absorbentes	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✗	✗	30-40	Alta
Nanocables	SI	SI	SI	SI	✓	✓	✓	✓	20	Alta
Aerogel Cascarilla de Arroz	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✓	✓	11	Alta
OrganoarcillaNanoparticulas	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✓	✓	9	Alta
Carbón Activado	SI	SI	SI	SI	✓	✓	✓	✓	1	Alta
Aerogel Sílice sin tratar	SI	SI	NO	SI	✓	✓	✓	✓	0.1	Alta

Todas las características indicadas en la tabla 6 son según los informes/afirmaciones hechas por los fabricantes e investigaciones de diferentes autores. Para la implementación exitosa, se deben considerar algunos factores importantes como el costo y la viabilidad comercial, el impacto ambiental, los aspectos de ingeniería, como la escalabilidad y los criterios de rendimiento. Para obtener el máximo beneficio de la nanotecnología, se requiere que el nanomaterial tenga una amplia gama de selectividad en la absorción de aceite y materia orgánica.

Cada una de estas tecnologías tienen sus propias ventajas y desventajas, sin embargo, se puede inferir que los nanomateriales permiten la recuperación de los hidrocarburos mientras que por medio de métodos convencionales esto no es posible, aunque algunos nanomateriales puedan llegar a presentar diferentes niveles de toxicidad se observa que los métodos convencionales son más nocivos para el medio ambiente, en cuanto a la capacidad de absorción algunos nanomateriales presentan tasas por encima que los convencionales haciendo que su efectividad sea alta, la mayoría de los métodos convencionales tienen mejor efectividad para crudos tipo 1 y tipo 2 es decir crudos livianos mientras que los nanomateriales también presentan buen desempeño para los tipo 3 y tipo 4 es decir los crudos pesados. En cuanto costos de implementación, los nanomateriales siguen siendo muy costosos en comparación de los métodos convencionales por lo cual dificulta su implementación en la industria.

14. EVALUACIÓN DEL RIESGO

El objetivo fundamental de la evaluación es minimizar y controlar debidamente los riesgos que no han podido ser eliminados, estableciendo las medidas preventivas pertinentes y las prioridades de actuación en función de las consecuencias, para ello el peligro se identifica y el riesgo se evalúa.⁶⁰

14.1 IDENTIFICACIÓN DEL PELIGRO

Para una prevención de riesgos efectiva se deben identificar todos los procesos y lugares en los que podría darse una exposición, contemplando el conjunto del proceso, tanto durante el proceso de llegada de materiales, producción, aplicación, etc., como durante la gestión de residuos.⁶¹

En ciertos casos la información de las fichas técnicas de seguridad no aporta datos de la sustancia nanométrica, deberán, los empresarios solicitar a los proveedores o fabricantes la información necesaria y suficiente para permitir al menos una caracterización parcial de los nanomateriales y su perfil de riesgo potencial. La información que se recomienda obtener es la siguiente:

- Clasificación de la forma nanométrica.
- Distribución de tamaño en número de partículas.

⁶⁰ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. [En línea]. Madrid, España: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Abril, 2015. p.27. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FICHAS%20DE%20PUBLICACIONES/EN%20CATALOGO/Higiene/2015%20Seguridad%20y%20salud%20en%20el%20trabajo%20con%20nanomateriales/SST%20con%20nanomateriales.pdf>

⁶¹ ISTAS. Herramientas de prevención de riesgos laborales para pymes: ¿Son los nanomateriales un riesgo para mi salud y seguridad en el trabajo?. [artículo en línea]. Disponible en: <http://www.istas.net/web/abreenlace.asp?idenlace=10233>

- Superficie específica.
- Información morfológica (forma y tamaño, especialmente en el caso de fibras en relación con la aplicabilidad de los criterios de la OMS).
- Modificación en superficie de los nanomateriales.
- Biopersistencia, solubilidad en agua o medios biológicos.
- Datos sobre capacidad de emisión de polvo del producto.
- Datos sobre inflamabilidad.

En caso de falta de información, para poder llevar a cabo la evaluación de riesgos, se adoptará un enfoque basado en el “principio de precaución”, es decir: los nanomateriales se considerarán peligrosos a no ser que haya información suficiente que demuestre lo contrario.⁶²

Es razonable suponer que la mayoría de los nanomateriales tienen un peligro potencialmente idéntico o mayor al no nano, por lo cual, si la forma no nanométrica está considerada como cancerígena, toxica, mutagénico, se debe suponer que la forma nano mostrara también propiedades similares a menos que se demuestre lo contrario.⁶³

Es necesario identificar y caracterizar las diversas vías de exposición, las rutas de entrada y valorar la magnitud de esta, Por ejemplo, hay que considerar las diversas actividades que se desarrollan, en su caso:

Recepción y almacenamiento; transporte y distribución dentro de los centros productivos o procesos para el envío hacia otros centros; exposiciones durante el transporte por carretera, transporte marítimo, etc.

⁶² INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Óp. cit, p. 28

⁶³ Ibíd. p. 29

Manipulación, mecanización de productos que contienen nanomateriales (por ejemplo, perforación, molienda, pulido, etc.), durante su filtración o separación, durante su muestreo en las operaciones de control de calidad o en el embalaje de los productos finales.

Traslado no deseado de materiales a zonas teóricamente “no productivas”, que pudieran verse contaminadas por fallos en los sistemas de extracción, etc. Fugas o derrames.

Procesos de limpieza y mantenimiento de los lugares de trabajo (suelos, paredes, etc.) y de los equipos de trabajo, herramientas, contenedores, vehículos, etc.

Exposiciones en operaciones de tratamiento y eliminación de residuos, en los tratamientos in situ de estos, durante la recogida de residuos y su gestión (reutilización, reciclaje, incineración) o durante su eliminación en vertederos.⁶⁴

14.2 VALORACIÓN DE RIESGO

Para la valoración de los riesgos es clave, el conocimiento detallado de la exposición de los trabajadores. La información que se debería recaudar para caracterizar la exposición sería, al menos, la siguiente:

- Procesos que pueden conducir a la liberación de partículas nanométricas en el aire o a su deposición sobre las superficies de trabajo. Especialmente deben considerarse operaciones como corte, trituración, abrasión u otra liberación mecánica de nanopartículas o materiales que contengan nanopartículas;

⁶⁴ ISTAS. Óp. cit.

- Las tareas en las que se puede dar la exposición;
- Las cantidades manipuladas;
- Cuál es el estado físico de los nanomateriales en cada etapa del proceso, (polvo, suspensión o líquido, vinculado a otros materiales);
- Quiénes pueden estar expuestos en cada tarea y los factores individuales, como es su estado de salud y susceptibilidad personal, el sexo, la situación de embarazo y lactancia natural en las trabajadoras o los hábitos personales;
- cuáles son las posibles vías de entrada;
- Cuál es la frecuencia de la probable exposición;
- Qué concentraciones y durante cuánto tiempo están expuestos (cuando sea posible y hasta donde los medios actuales lo permiten); y
- Las medidas de control existentes.

Si se identifican nanomateriales con riesgo de incendio y explosión, es necesario analizar la posibilidad de generación de nubes de polvo inflamables, en este caso se elegirán las áreas de riesgo y se organizarán en zonas según la frecuencia y duración de la posible atmosfera explosiva.

De igual manera, la mayoría de los servicios de los nanomateriales se utilizan en cantidades que no se alcanzaría la concentración mínima de explosión.⁶⁵

14.3 REVISION DE EVALUACION

Una vez establecidas las medidas preventivas se comprobarán su adecuación mediante verificaciones periódicas. Las conclusiones obtenidas en la evaluación de riesgos quedarán documentadas y registradas.

⁶⁵ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Óp. cit, p. 30

Es importante, que la empresa informe al ministerio de medio ambiente los cambios que se lleven a cabo, como son, la incorporación de nuevos nanomateriales y de nuevas actividades y procesos, para llevar una adecuada revisión y actualización de la evaluación de riesgos.

El ingreso de nuevos nanomateriales se debe analizar para determinar si pueden alterar los riesgos potenciales y a medida que se disponga de mayor información sobre los aspectos de seguridad y salud relacionados, se requerirá la actualización de la evaluación de riesgos y posiblemente la adecuación de las medidas preventivas a la nueva situación.⁶⁶

14.4 EFECTOS SOBRE LA SALUD

Las partículas de tamaño nanométrico pueden ocasionar en el organismo efectos desfavorables para la salud diferentes a los causados por las partículas de tamaño no nano a igual composición química, ya que pueden interaccionar en el organismo de forma diferente.

Los riesgos asociados a los nanomateriales van a estar principalmente relacionados con el tamaño de partícula, ya que, si estas presentan propiedades fisicoquímicas diferentes de las partículas de mayor tamaño, existiría la posibilidad de nuevas propiedades toxicológicas.

Algunas de las propiedades toxicológicas de los nanomateriales, son:

⁶⁶ ISTAS. Óp. cit.

- **Translocación:** los nanomateriales pueden alcanzar partes de los sistemas biológicos que no son normalmente accesibles a partículas más grandes. Esto da una mayor posibilidad de atravesar los límites celulares, o de pasar desde los pulmones a la corriente sanguínea y por consiguiente a todos los órganos del cuerpo, incluso de pasar al cerebro. Este proceso se conoce como translocación y, en general, los nano-objetos pueden translocarse mucho más fácilmente que otras estructuras mayores.
- **Toxicidad:** los nano-objetos tienen un área superficial mucho mayor. En la medida en que el área superficial es un factor de toxicidad, esto implica claramente un posible aumento de los efectos tóxicos de las partículas a escala nanométrica.
- **Biospersistencia:** los nanomateriales, muestran un elevado índice de biopersistencia, debido a la capacidad de sus compuestos químicos para mantener inalteradas sus características fisicoquímicas en el ambiente, sin degradarse, por lo que es probable que persistan en los pulmones si son inhalados, causando inflamación y en último término enfermedad.
- **Solubilidad:** la reducción de tamaño en algunos nanomateriales se ha demostrado relacionada con un aumento de la solubilidad. Este efecto podría conducir a un aumento de la disponibilidad de materiales que se consideran insolubles o poco solubles en el tamaño de partícula grande, si el elemento es insoluble, se incrementa la toxicidad respecto a las sustancias hidrosolubles, como los metales y compuestos metálicos, si no se conoce su solubilidad, hay que suponer que es insoluble.⁶⁷

⁶⁷ UNIVERSIDAD DE VALENCIA. Directrices de trabajo con nanomateriales. [artículo en línea]. Marzo, 2017.p.7. Disponible en: https://www.uv.es/preven/recursos/preguntas/protocols/nanomaterials_sp.pdf

14.5 FACTORES ASOCIADOS CON LA EXPOSICION

Vías de entrada en el organismo, duración y frecuencia de la exposición y concentración ambiental. Las vías de entrada en el organismo pueden ser:

- La vía inhalatoria: es la principal vía de entrada de los nanomateriales en el organismo, como lo es en general para la gran mayoría de los agentes químicos, y desde el punto de vista de salud laboral, es la más preocupante. Dependiendo de su tamaño, forma y composición química, son capaces de penetrar y depositarse en los diferentes compartimentos del aparato respiratorio.
- La vía dérmica: es una posible vía de entrada de los nanomateriales en el organismo. Los factores que considerar son la zona y las condiciones de la piel expuesta, así como las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial.
- La vía digestiva: es la vía de entrada menos probable y principalmente está asociada a la falta de medidas higiénicas durante la manipulación de nanomateriales.⁶⁸

14.6 MEDIDAS PREVENTIVAS

Las medidas más eficaces son las orientadas a evitar todo contacto entre las personas y los materiales potencialmente peligrosos, es decir, las que permitan evitar la exposición en el origen.⁶⁹

⁶⁸ Ibid. p.7

⁶⁹ ISTAS. Óp. cit.

Previo a acogimiento de cualquier tipo de medida, se debería cuestionar la necesidad de fabricar o de usar el nanomaterial, es decir, considerar si el balance beneficios esperados/riesgos asumidos es aceptable y modificar el proceso o el material si los supuestos riesgos superan los beneficios esperados.⁷⁰

Las operaciones en las que se liberen nanomateriales al ambiente deberían realizarse en instalaciones confinadas o en las que los trabajadores estén de alguna otra manera aislados del material; por ejemplo, mediante el uso de cabinas. Estas medidas deben ser monitorizadas para valorar su efectividad; es necesario determinar si los métodos adoptados son eficaces para los nanomateriales utilizados. Las medidas en el origen se deben completar con otras medidas para minimizar cualquier posible exposición.⁷¹

Así mismo, en la aplicación de las medidas preventivas, es recomendable seguir una jerarquía de control bien establecida (eliminación-sustitución-modificación-confinamiento-ventilación-medidas organizativas-protección personal).

- Eliminación/sustitución: los potenciales riesgos de los nanomateriales pueden eliminarse reemplazándolo por uno menos peligroso, teniendo en cuenta las características y condiciones de uso para asegurarse de que el riesgo se ha reducido. La guía de la Comisión Europea “Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterial at work” indica que, si el material está clasificado como cancerígeno o mutágeno, tanto en la escala nano como en la macro, su eliminación o sustitución debería ser prioritaria.

⁷⁰ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Óp. cit, p. 44

⁷¹ AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION. Nanotechnology Working Group. Personal protective equipment for engineered nanoparticles. [Artículo en línea]. October, 2018. Disponible en: https://www.aiha.org/government-affairs/PositionStatements/Personal%20Protective%20Equipment%20for%20Engineered%20Nanoparticles_Final_2018.pdf

- **Modificación del proceso:** con el fin de minimizar la exposición se pueden realizar cambios en los procedimientos de trabajo, como puede ser reducir la cantidad de nanomaterial en determinadas actividades o sustituir los nanomateriales en forma de polvo por otra forma de presentación en la que el nanomaterial esté en medio líquido o en una matriz sólida (dispersión, suspensión, pasta, encapsulamiento, etc.) o bien, durante el proceso, implantar sistemas para la supresión o minimización de la formación de polvo (por ejemplo, ligando los materiales a un soporte sólido o líquido).
- **Aislamiento/confinamiento:** es recomendable que las operaciones que impliquen una potencial liberación de nanomateriales en el lugar de trabajo se realicen en instalaciones independientes o en instalaciones en las que la manipulación se realice desde un área protegida. Para ello se utilizarán procesos cerrados, campanas de gases o gabinetes de bioseguridad, etc. Debe tenerse en cuenta que, en caso de una fuga en un circuito cerrado o en el encerramiento del proceso, las nanopartículas se comportarán como un gas y se dispersarán, pudiendo llegar a cualquier lugar de la planta.
- **Medidas técnicas de control:** son una alternativa cuando no es posible la eliminación o sustitución, y están dirigidas a reducir o formar una barrera entre la fuente y el trabajador. Cuando se incorporan medidas técnicas se deben considerar posibles interferencias con el proceso o actividad, así como la posibilidad de que dichas medidas dificulten la tarea a los trabajadores. Entre las medidas técnicas de control se encuentran las cabinas (aisladores de laboratorio o cabinas de seguridad biológica) y otros sistemas de extracción localizada. Hasta la fecha, la eficacia de estas medidas de control no ha sido comprobada en detalle para nanomateriales, pero es esperable que su rendimiento no varíe con el conseguido para otros tipos de contaminantes.

En relación con estos sistemas de control, es importante considerar los siguientes aspectos:

- Utilizar extractores que encierren el foco al máximo y situadas lo más cerca posible del mismo.
- Emplear sistemas de recolección por filtración con filtros de alta eficacia HEPA (High Efficiency Particulate Air) de clase H14 o ULPA (Ultra Low Penetration Air).
- Los conductos del sistema de extracción tienen que ser resistentes a los nanomateriales manipulados, ya que éstos pueden ser más reactivos que sus pares en la escala no nano, prestando especial atención a las juntas para evitar posibles fugas.

Además, entre otras medidas, para evitar la dispersión de los nanomateriales fuera de las áreas de uso se pueden emplear alfombras adherentes. Todas las medidas técnicas de control deberían someterse a un plan de mantenimiento, limpieza y conservación para garantizar un funcionamiento adecuado.

- Medidas organizativas: este tipo de medidas se deben desarrollar de manera conjunta y paralela al resto de medidas técnicas. Entre el conjunto de medidas organizativas y/o administrativas aplicables se pueden destacar las siguientes:
 - Limitar la exposición reduciendo al mínimo el número de trabajadores expuestos mediante la delimitación de las áreas y el establecimiento de zonas de acceso restringido.
 - Señalizar las áreas de riesgo con etiquetas y pictogramas que indiquen la posible presencia de nanomateriales y las medidas de protección a adoptar.
 - Formar e informar regularmente a los trabajadores expuestos de los riesgos potenciales, así como de las medidas preventivas a adoptar. Las instrucciones

deben ser claras tanto en lo referente a los potenciales problemas de salud como a la importancia de tomar las precauciones necesarias para evitar o minimizar la exposición. Además, cada trabajador debe ser consciente de su responsabilidad de informar de cualquier defecto o deficiencia en las medidas de control.

- Establecer medidas y protocolos en caso de derrames accidentales. Por ejemplo: en caso de una liberación accidental por un derrame de polvo, todas las personas deben ser evacuadas y procediendo a su limpieza por personal entrenado.
- Establecer pautas específicas para el almacenamiento de nanomateriales, tanto si están en disolución como en forma de polvo. Almacenar los productos en contenedores, preferiblemente rígidos, impermeables, cerrados y etiquetados.
- Una práctica para la higiene y las medidas organizativas son: separar las zonas de trabajo y organizar el flujo de personas y servicios; guardar la ropa de calle y de trabajo separadamente en casilleros o vestuarios; garantizar la limpieza de la ropa de trabajo (si la limpieza la realiza una empresa externa, se le debe informar de los productos utilizados. En ningún caso se permitirá que el trabajador lleve la ropa de trabajo a limpiar a su domicilio); poner a disposición de los trabajadores duchas; y prohibir comer y beber salvo en las zonas reservadas para esto.⁷²
- Mantener el local de trabajo en correctas condiciones de orden y limpieza. Limpiar regularmente suelos, equipos, herramientas y superficies de trabajo utilizando paños húmedos o aspiradora equipada con filtro de aire de muy alta eficacia grupo H (HEPA) de clase H14 o superior (ULPA). No se debe utilizar aire a presión, escobas, cepillos ni chorros de agua potentes. Es muy conveniente que los trabajadores que realicen las labores de limpieza estén debidamente

⁷² INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Óp. cit, p. 45

capacitados, dispongan de los EPI adecuados y sigan los procedimientos establecidos.

- Se deben utilizar equipos de protección individual (EPI) como complemento para el resto de las medidas adoptadas cuando se manipulen nanomateriales para los que se conoce su elevada peligrosidad o cuando exista un alto grado de desconocimiento de las propiedades peligrosas de los mismos.
- La selección del EPI debe ser cuidadosa en función de los riesgos asociados. Hay que tomar en cuenta si hay otros riesgos, además de las nanopartículas; por ejemplo, si hay riesgo de contacto con otras sustancias químicas que formen parte de la matriz del nanomaterial (como disolventes, tensioactivo, etc.). También se debe atender a las condiciones de uso: es fundamental la ergonomía. El ajuste es crítico para evitar la entrada de nanomateriales.
- Hay que tener en cuenta que los EPI solo pueden ofrecer una protección eficaz si se seleccionan adecuadamente, deben estar siempre en perfecto estado y ser utilizados adecuadamente durante todas las exposiciones potenciales.
- La selección del EPI debe basarse en diversas consideraciones, como la caracterización química y toxicológica conocida de la nanopartícula, la cantidad manejada y el estado físico (por ejemplo, polvo seco vs. suspensión líquida), la existencia en el lugar de otras medidas de control de la exposición, los requisitos de rendimiento y las limitaciones del EPI, y la presencia de otros peligros.
- Las trabajadoras y los trabajadores deben participar en la selección de los EPI. Tanto los supervisores a cargo de las operaciones con nanomateriales como los trabajadores que van a usarlos deben estar capacitados para:
 1. Identificar la necesidad de usar el EPI: cuál es el que debe ser usado (incluyendo el tamaño adecuado para el ajuste apropiado) y qué tareas requieren cada EPI específico.

2. Ponerse, ajustarse, llevar y quitarse correctamente el EPI, sin contaminarse a sí mismos ni introducir contaminación en el lugar de trabajo.
3. Reconocer las limitaciones del EPI y el posible deterioro y reducción del rendimiento, y cuándo es necesario cambiarlo por uno nuevo.
4. Inspeccionar, almacenar, mantener, descontaminar y deshacerse correctamente del EPI.⁷³

14.7 EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL

Los Equipos de Protección Individual (EPI) son el último recurso entre las medidas de control posibles y sólo deben usarse cuando las medidas de control técnico y organizativo adoptadas no aseguran un nivel adecuado de protección al trabajador.

14.7.1 Equipos de protección respiratoria. Los equipos de protección respiratoria (EPR) tienen como finalidad la protección del trabajador frente a la inhalación de sustancias peligrosas, en este caso, nanomateriales.

Para ofrecer esta protección, cualquier equipo de protección respiratoria consta de dos componentes fundamentales:

- Pieza facial, cuya función es evitar la entrada de aire contaminado en las vías respiratorias.
- Elemento o dispositivo que aporte aire no contaminado.
- El suministro o aporte de aire no contaminado se hace por dos métodos:

⁷³ ISTAS. Óp. cit.

- Mediante la retención de los contaminantes del aire en un medio filtrante, antes de que sea inhalado (equipos filtrantes).
- Mediante el suministro de aire respirable, procedente de una fuente independiente (equipos aislantes).

Las partículas se pueden retener mediante distintos mecanismos (sedimentación, tamizado, impacto inercial, interceptación, difusión, atracción electrostática) cuando se emplean medios filtrantes constituidos por materiales fibrosos. En general, se puede decir que en función del tamaño de las partículas predominan unos u otros mecanismos. Por ejemplo: las partículas con tamaños superiores a 1000 nm, se retienen predominantemente mediante captura directa e impacto inercial, mientras que las de tamaño inferior a 100 nm, fundamentalmente lo hacen por difusión. Para tamaños intermedios, alrededor de 300 nm, no hay mecanismos predominantes de retención en los medios filtrantes y, por tanto, estas partículas presentan mayor penetración.

En los equipos de protección respiratoria que se utilicen frente a nanomateriales se recomienda, de forma general, el uso de equipos filtrantes de partículas de clase 3, bien filtros P3 acoplados a máscara completa o a mascarilla (media máscara) o bien mascarilla autofiltrante FFP3.⁷⁴

⁷⁴ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Óp. cit, p. 48

Figura 34. Tipos de mascarara

Máscara con filtro P3



Mascarilla (media máscara) con filtro P3



Mascarilla autofiltrante FFP3



Fuente: ¿Qué mascarilla de respiración es la adecuada para mi trabajo? Disponible en: <http://www.vestuarielx.com/blogancasber/mascarilla-de-respiracion-para-mi-trabajo/>; NERI
NEWTEC. Mascarilla autofiltrante plegable. Disponible en: <https://www.nerispa.com/viewArticulo.html;jsessionid=91BD31344C6110D4901AA9C626D9870C?code=151133&locale=es>

14.7.2 Protección ocular. La protección ocular depende principalmente de la tarea a realizar y de la forma de presentación de los nanomateriales. Cuando se manipulen sólidos y no se lleven a cabo operaciones que generen polvo, se recomienda el uso de gafas de montura universal para evitar el riesgo de contacto accidental mano-ojo.

Si se manipulan líquidos conteniendo nanomateriales (por ejemplo: disoluciones o partículas en suspensión en un líquido), se recomienda el uso de pantallas faciales con protección frente a salpicaduras.

Sin embargo, las pantallas faciales y las gafas de montura universal no protegen adecuadamente cuando hay exposición a nanomateriales en forma de aerosoles. En este caso, es aconsejable el uso de una máscara completa ya que ofrece protección tanto de los ojos como de las vías respiratorias.

En cualquier caso, se deberá prestar especial atención a la compatibilidad de uso simultáneo de protección ocular y respiratoria, con objeto de que la utilización de uno no interfiera en el ajuste del otro, disminuyendo su capacidad de protección.⁷⁵

Figura 35. Tipos de protectores oculares

Pantalla Facial



Gafas de montura universal



Fuente: PROIN PINILLA, S.L. pantalla facial petzl vizen arco eléctrico. Disponible en: <https://equiposproteccion.com/productos/pantalla-facial-petzl-vizen-arco-electrico/>; NAISA. Gafa Integral ocular claro para riesgos mecánicos. Disponible en: <https://naisa.es/gafas-de-seguridad-con-montura-integral/3289-gafa-integral-ocular-claro-para-riesgos-mecanicos.html>

14.7.3 Ropa de protección. Los materiales “no tejidos” que se emplean en la ropa de protección (por ejemplo, polietileno de alta densidad) se comportan de manera similar a los medios filtrantes constituidos por fibras y utilizados en los equipos de protección respiratoria. Así, los “no tejidos” parecen ser mucho más efectivos en la retención de nanomateriales que los tejidos convencionales como es el caso del algodón o de las mezclas de algodón-poliéster.

⁷⁵ Ibid. p. 49

Como en el resto de EPI, actualmente no existe ropa de protección específica contra nanomateriales, pero hasta este momento sí se puede recomendar el uso de la ropa de protección química. En caso de que se necesite ropa de protección, aquella se seleccionará dependiendo del estado y tipo de nanomaterial y de la tarea que se realiza. Si el nanomaterial se encuentra en forma de polvo, se recomienda, en función de la exposición, la utilización de trajes desechables contra riesgos químicos de Tipo 5, con capucha, cubre-zapatos, sujeción en el cuello y puños y sin solapas o bolsillos. Si el nanomaterial se encuentra en disolución coloidal y pudiera existir contacto con los medios líquidos por salpicaduras, debe valorarse el uso de ropa de protección química de Tipo 6 o 4. En el mercado existen modelos de trajes desechables que están certificados como Tipo 5 y 6 a la vez o incluso como Tipo 4, 5 y 6.⁷⁶

Tabla 7. Riesgo de exposición a productos químicos vs tipos de trajes

Riesgo por exposición del cuerpo a productos químicos peligrosos	Tipos de trajes
Producto químico en forma de gases o vapores	Usar trajes de Tipo 1 o 2 (UNE EN 943-1)
Producto químico en forma de partículas o fibras	Usar trajes de Tipo 5 (UNE EN 13942-1)
Líquido con presión en forma de chorro	Usar trajes de Tipo 3 (UNE EN 14605)
Exposición es a un líquido pulverizado	Usar trajes de Tipo 4 (UNE EN 14605)
Exposición es a posibles salpicaduras de un líquido	Usar trajes de Tipo 6 (UNE EN 13034)

Fuente: COHEN GÓMEZ, Eva. Ropa de protección contra productos químicos. [En línea]. Instituto de seguridad e higiene en el trabajo. 2012. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/NTP/NTP/926a937/929w.pdf>

14.7.4 Guantes de protección. Para la evaluación de guantes frente a nanomateriales, se recomienda seleccionar guantes de protección contra productos químicos y microorganismos, de elastómeros como nitrilo, látex, neopreno, butilo. Este tipo de guantes parece ofrecer una alta eficacia frente a nanomateriales a pesar de la posible existencia de poros en el material del guante a escala nanométrica. Habrá que tener en cuenta, una serie de consideraciones que pueden

⁷⁶ Ibid. p. 50

influir en la protección ofrecida por un determinado guante. En el caso de que se utilicen guantes desechables, normalmente muy finos, se recomienda la utilización de dos pares de guantes superpuestos, ya que suelen tener muy poca resistencia mecánica, al quitar el guante exterior y, tras quitarse la ropa, quitarse el siguiente. En todo caso.

Dado que la estructura del guante puede verse afectada por los movimientos de la mano, que dan lugar a presiones y extensiones en el material del guante, y tener implicaciones en el nivel de penetración, se recomienda como una buena práctica el cambio regular de guantes para minimizar la presencia de imperfecciones que puedan producirse durante su uso.

En el caso de que además de los nanomateriales se manipulen simultáneamente otros compuestos químicos, como disolventes, o de que los nanomateriales se encuentren en una disolución coloidal donde el medio líquido no sea agua, sino por ejemplo un alcohol, el nivel de penetración a través del guante puede aumentar si la estructura del guante se ve afectada. En estos casos también habrá que exigir al guante con una protección química específica.⁷⁷

Tabla 8. Uso de guantes para diferentes tipos de nanomateriales

Nanomaterial /estado	Tipo de guante
Nanotubos de carbono	Nitrilo sobre látex
Dióxido de titanio y platino	Látex, nitrilo, neopreno
Grafito	Látex, nitrilo, neopreno, vinilo

Fuente: DE LA ROSA DUCUT, Janette. [Ed]. Nanotoolkit: Working Safely with Engineered Nanomaterials in Academic Research Settings. [En línea]. Best practices, Standards, and Guidelines to using engineered nanomaterials. California: University of California Riverside, 2012. Disponible en: <http://innovation.luskin.ucla.edu/sites/default/files/nano%20toolkit%202012%200419%20updated.pdf>

⁷⁷ Ibid. p. 50

14.8 EFECTOS SOBRE LA SEGURIDAD

Aunque existe muy poca información respecto a los peligros para la seguridad que pueden generar los nanomateriales se conoce que los riesgos que más preocupan son los de incendio y de explosión.

El tamaño de la partícula o área superficial específica es uno de los factores implicados en la facilidad de ignición y violencia explosiva de una nube de polvo. Debido a su tamaño, pueden permanecer en el aire durante largos periodos de tiempo, aumentando así la posibilidad de crear nubes de polvo potencialmente explosivas y debido a su mayor área superficial, las nanopartículas pueden ser fácilmente cargadas electrostáticamente, aumentando así el riesgo de ignición.⁷⁸

Al considerarse que algunos nanomateriales tienen la potencialidad de causar explosión y, por lo tanto, requieren condiciones especiales de trabajo.

La reducción del riesgo de explosión o incendio se puede lograr aplicando medidas de seguridad específicas para la reducción de la probabilidad de accidentes.

Se desarrollarán procedimientos de mantenimiento que eviten fugas, generación accidental de atmósferas explosivas, generación de electricidad estática o que se formen fuentes de ignición de manera accidental. Se puede actuar también sobre los factores del proceso que puedan contribuir al riesgo, como la temperatura y la presión. Otra posibilidad para reducir la severidad es diluir los polvos, extraerlos o sustituirlos.

⁷⁸ UNIVERSIDAD DE VALENCIA. Óp. cit.

Si el riesgo se mantiene, se tomarán medidas orientadas a la protección de los trabajadores y las trabajadoras potencialmente expuestos al riesgo.⁷⁹

14.9 VALORES AMBIENTALMENTE PERMISIBLES

Son valores de referencia para las concentraciones de los agentes químicos en el aire y representan condiciones a las que se cree que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos día tras día, durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para la salud. Los VLA (valores límite ambientales) establecidos para algunos agentes químicos (por ejemplo: grafito, sílice, dióxido de titanio, ciertos óxidos, etc.) no deberían utilizarse para las formas nano, ya que, aunque se trate de la misma composición química, las características de peligrosidad pueden ser diferentes.⁸⁰

Según la NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) recomienda valores límite ambientales para el dióxido de titanio ultrafino y para los nanotubos de carbono y nano fibras. Estos valores están fundamentados en estudios toxicológicos y su objetivo es la protección de la salud.

NIOSH recomienda límites de exposición de 2.4 mg / m³ para TiO₂ fino y 0.3 mg / m³ para TiO₂ ultrafino (incluida la nano escala desarrollada), NIOSH ha determinado que el TiO₂ ultrafino es un posible carcinógeno ocupacional desarrollando Tumores en los pulmones, pero que no hay datos suficientes en este momento para clasificar el TiO₂ fino como carcinógeno ocupacional potencial.

⁷⁹ ISTAS. Óp. cit.

⁸⁰ INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Óp. cit, p. 23

NIOSH realiza una evaluación cuantitativa de riesgos basada en datos de dosis y analiza las respuestas en animales y propone un límite de exposición recomendado de 1 µg / m³ de carbono elemental como concentración respirable de 8 horas de tiempo promedio ponderado, y los efectos considerados pueden ser Inflamación pulmonar y fibrosis.

Para ayudar a la selección de las medidas preventivas para cuatro tipos de nanomateriales peligrosos como son: insolubles, solubles, CMAR (Cancerígeno, mutágeno, asmágeno y tóxico para la reproducción) y fibrosos. Estos valores se basan en asumir que los nanomateriales son más tóxicos que el material de la misma composición en forma no nano, aunque esta suposición no tiene por qué ser válida en todos los casos.

Para los nanomateriales insolubles se propone un valor, basado en los estudios publicados por NIOSH para TiO₂ fino y ultrafino, que aplica un factor de seguridad de 0,066, Para nanomateriales solubles y CMAR se aplica un factor de seguridad de 0,5 y 0,1, respectivamente. Para los nanomateriales fibrosos se propone un valor de 1/10 WEL – Work place exposure limit (Límite de exposición profesional).

14.10 RESIDUOS

Es de suma importancia para la seguridad y salud de los trabajadores y del medio ambiente el proceso adecuado de los residuos generados en las actividades con nanomateriales. En este sentido, se deben catalogar como peligrosos los restos de nanomateriales puros, las suspensiones líquidas, los objetos o envases contaminados, los filtros de ventilación, las bolsas de la aspiradora, los equipos desechables de protección respiratoria y de la piel, etc., a menos que se conozca que no presentan peligros potenciales. Para ello se procederá a:

- Clasificarlos según compatibilidad para poder segregarlos.
- Situar contenedores para los residuos lo más cerca posible de la zona donde se generan.
- Introducir los residuos en doble contenedor, debidamente sellados y etiquetados. Las etiquetas deben indicar de forma clara, legible e indeleble al menos la siguiente información: código de identificación de los residuos que contiene, nombre, dirección y teléfono del titular de los residuos, fecha de envasado y naturaleza de los riesgos que presentan y que se trata de nanomateriales.
- Almacenarlos en locales bien ventilados evitando fuentes de calor, ignición y productos inflamables.
- Gestionar la retirada y el transporte por un gestor autorizado. Para la elaboración del procedimiento interno de gestión de residuos se tomarán en consideración las indicaciones aportadas por el gestor contratado.
- Acordar con el gestor la retirada de los residuos del almacenamiento provisional con una periodicidad no superior a seis meses.⁸¹

⁸¹ UNIVERSIDAD DE VALENCIA. Óp. cit.

15. MATRICES DE RIESGO

Las siguientes matrices de riesgo fueron elaboradas con el fin de identificar y evaluar los riesgos que se pueden presentar cuando se manipulen nanomateriales.

La matriz presenta 6 nanomateriales en su forma NO nanométrica y nanométrica.

- Aerogeles
- Nanocompuestos magnéticos
- Membranas
- Organoarcillas
- Nano – TiO₂
- Nanoestructuras de carbono

Tomando la “Safety Data Sheet” (Hoja de seguridad) respectiva de cada nanomaterial y se tomaron 6 afectaciones al ser humano en común que presentaban particularmente todos entre sí. Los cuales fueron los siguientes:

- OEL- mcg/mt³: Limite de exposición ocupacional.
- Nivel de Cancerígeno
- Reproductivo
- Mutágeno
- Indigestión
- Asmageno

Con las Hojas de seguridad se ubicó cada afectación y en la matriz se representó por medio de SI- NO y DESCONOCIDO:

Donde:

Si es: 

No es: 

Desconocido es: 

El resultado fue:

MATRIZ DE RIESGOS DE LOS PRINCIPALES NANOMATERIALES

Tabla 9. Matriz de riesgo

RIESGO HUMANO							
Forma	Forma NO Nanometrica						
Nanomaterial/ Riesgo	OEL- mcg/mt3	Cancerigeno	Reproductivo	Mutogeno	Ingestión	Dermico	Asmageno
Aerogeles							
Nanocompuesto Magnetico							
Membranas							
Organo Arcillas							
Nano-TiO2							
Nanoestructuras de Carbono							
RIESGO HUMANO							
Forma	Forma Nanometrica						
Nanomaterial/ Riesgo	OEL- mcg/mt3	Cancerigeno	Mutogeno	Reproducción	Ingestión	Dermico	Asmageno
Aerogeles							
Nanocompuesto Magnetico							
Membranas							
Organo Arcillas							
Nano-TiO2							
Nanoestructuras de Carbono							

16. CONCLUSIONES

- A partir de la revisión literaria se identificó que, en general hay una amplia variedad de nanomateriales y tecnologías que tienen un enorme potencial para proporcionar soluciones innovadoras para la limpieza de derrames de hidrocarburos gracias a su estructura única, propiedades y rendimiento. Sin embargo, para que su implementación sea exitosa como una tecnología comercialmente viable, es necesario llevar a cabo un estudio exhaustivo sobre cuestiones ambientales, escalabilidad y análisis de costos.
- La aplicación de nanomateriales a escala industrial como método de contingencia para la recuperación de hidrocarburos implica un desafío, puesto que existen evidencias de riesgos toxicológicos que pueden tener posibles efectos adversos a corto y a largo plazo en la salud humana, problemas ecológicos y ambientales. En vista de estas preocupaciones, se deben desarrollar estrictas medidas de seguridad, así como estudios detallados que generen datos suficientes sobre los efectos toxicológicos de los nanomateriales.
- Actualmente se han desarrollado nuevos métodos para sintetizar, organizar, aislar y caracterizar nanomateriales, dentro de la revisión literaria hecha por los autores sobre las diferentes técnicas físicas, las que tienen mayor relevancia son la microscopía de fuerzas atómicas y la microscopía electrónica de transmisión, han sido las técnicas más usadas y más estudiadas en cuanto a la caracterización morfológica y el análisis sobre la composición elemental de los nanomateriales.
- Los resultados obtenidos de derrames de hidrocarburos ocurridos en los últimos 15 años (2004-2018) en el país se evidenció que durante este periodo se ha vertido un volumen total de hidrocarburos de aproximadamente 3,7 millones de

barriles, con un total de 7200 casos, de los cuales las mayorías se deben a fallas mecánicas o técnicas (40%), presentándose un mayor índice en el área de producción (52%) donde el recurso físico con mayor afectación fue el suelo (66%).

- Para garantizar un trabajo seguro con nanomateriales, es necesario la evaluación previa de riesgos y el estudio de protocolos establecidos por los agentes de vigilancia en el ámbito de salud del trabajador (HSEQ). En las circunstancias que no se hayan establecidos los protocolos debidos para la seguridad en el trabajo con nanomateriales, se hace necesario seguir las pautas ya establecidas para las sustancias de tamaño no nanométrico. Las anteriores recomendaciones siempre enfocadas para asegurar la vida del trabajador.
- Es pertinente resaltar que el estudio de riesgos para nanomateriales diseñados abarca menos de 20 años. Aunado a esto, cabe decir que es favorable que las unidades encargadas de la vigilancia de la salud se mantengan actualizados en los avances científicos para modernizar sus procedimientos o protocolos de trabajo ya que existen materiales que con medios de protección aún siguen siendo riesgos para la persona que labore con ellos

17. RECOMENDACIONES

- Se debe realizar estudios epidemiológicos previos, con un debido registro frente a la exposición de los trabajadores que manipulen nanomateriales, informando en dicho registro los tipos de nanomateriales que se usan y el grado o clase de exposición en la que se encuentra. Todo esto, con el fin de atribuir beneficio a la sociedad y ayudar a alcanzar el objetivo de prevención que establece la seguridad de los trabajadores que son expuestos a nanomateriales.
- Como se espera que la producción y el uso de nanomateriales siga aumentando, es pertinente evaluar mejor el comportamiento y los impactos de dichos nanomateriales en los ecosistemas. Se necesitan más estudios que ayuden a comprender las vías mecánicas de penetración y biodistribución de los nanomateriales en las plantas, microorganismos y macroorganismos con el fin de evaluar si es posible el uso seguro de los mismos.
- Teniendo en cuenta que la implementación de nanomateriales como método de contingencia aún está en etapa de desarrollo e investigación, es conveniente realizar un análisis económico de estas nuevas tecnologías con el fin de conocer los alcances financieros que pueden llegar a tener en comparación con los métodos convencionales, donde se pueda comprender mejor la relación costo-efectividad de los diferentes nanomateriales bajo las diversas condiciones en la que se puede presentar un derrame.
- En Colombia, no existe una legislación específica para los nanomateriales, a pesar que en el mercado los podemos encontrar en una gran variedad de productos. Es indispensable contar con un marco normativo para el uso y manejo de nanomateriales, este reto en materia de prevención de riesgos laborales no

será una tarea fácil puesto que su mayor limitante está en el desconocimiento de sus posibles efectos a mediano y largo plazo.

- Realizar una prueba experimental con nanomateriales, a través de análisis de laboratorio donde se evalúe su desempeño con diferentes tipos de hidrocarburos, para lograr establecer que nanomaterial tiene mayor efectividad y bajo qué condiciones es pertinente su aplicación.

BIBLIOGRAFIA

¿Qué mascarilla de respiración es la adecuada para mi trabajo? Disponible en: <http://www.vestuarielx.com/blogancasber/mascarilla-de-respiracion-para-mi-trabajo/>

ABDOLLAH, Esmaeili. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas Industry. [En línea]. Petrotech. Enero 11 - 15 de 2009. New Delhi, India. Disponible en: <http://law.uh.edu/faculty/thester/courses/Emerging%20Tech%202011/Application%20of%20Nanotech%20to%20Oil%20and%20Gas.pdf>

ALCALDÍA MAYOR DE BOGOTÁ D.C. Constitución Política de Colombia. Capítulo 3: de los derechos colectivos y del ambiente. Artículo 79. [En línea]. Asamblea Nacional Constituyente. Bogotá, Colombia. 1991. [Expedida el 04/07/1991]. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=4125>.

-----, Decreto 919 de 1989. Ministerio Nacional de Colombia. "Por el cual se organiza el Sistema Nacional para la Prevención y Atención de Desastres y se dictan otras disposiciones". Diario Oficial No 38.799. [En línea]. Asamblea Nacional Constituyente. Bogotá, Colombia. 1989. [Expedida el 01/05/1989]. Disponible en: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=13549>

AEROGEL.ORG. Silica Aerogel: Silica Aerogelon a hand. [En línea]. 2017. Disponible en: <http://www.aerogel.org/?p=16>.

AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION. Nanotechnology Working Group. Personal protective equipment for engineered nanoparticles. [Artículo en línea]. October, 2018. Disponible en: <https://www.aiha.org/government->

affairs/PositionStatements/Personal%20Protective%20Equipment%20for%20Engineered%20Nanoparticles_Final_2018.pdf

ATTA, Ayman; AL-LOHEDAN, Hamad & AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. [En línea]. International Journal of Molecular Sciences. Vol 16. No. 4. March 2015. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ijms16046911>

BERLANGA MORA, Isadora. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis doctoral en Química inorgánica, mención en química. España: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. 2013.

CHOY, Kwangleong. Chemical vapour deposition of coatings. [En línea]. Progress in Materials Science Vol 48, No. 2, 2003. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3)

COHEN GÓMEZ, Eva. Ropa de protección contra productos químicos. [En línea]. Instituto de seguridad e higiene en el trabajo. 2012. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/NTP/NTP/926a937/929w.pdf>

CONGRESO DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA. Ley 46 de 1998. “Por la cual se crea y organiza el sistema nacional para la prevención y atención de desastres, se otorga facultades extraordinarias al presidente de la República, y se dictan otras disposiciones”. Diario Oficial No 38.559. [En línea]. Bogotá, Colombia. 1998. [Expedida el 02/11/1989]. Disponible en: http://www.ideam.gov.co/documents/24024/26915/C_Users_hbarahona_Desktop_Monica+R_normas+pag+web_ley+46+de+1988.pdf/7990561a-63f5-4927-9c91-fad4e81383a7

-----, Ley 1523 de 2012. "Por el cual se adopta la política nacional de gestión del riesgo de desastres y se establece el sistema nacional de gestión del riesgo de desastres y se dictan otras disposiciones". Diario Oficial No. 48.411. [En línea]. Bogotá, Colombia. 2012. [Expedida el 24/04/2012]. Disponible en: http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley_1523_2012.html

COLONIA, Roberto. Nanomateriales. En: Roberto aula y mentor multimedia y web 2.0. [En línea]. 2012. Disponible en: <http://robmentorweb2.blogspot.com.co/2012/08/nanomateriales.html>

DAMIANI MANZANO, Claudia Rocío. Síntesis del sistema de BaTiO₃ dopado con ER para aplicaciones ópticas. [En línea]. Tesis de maestría, en mención en Tecnología avanzada. México: Instituto Politécnico Nacional. Noviembre 2009. Disponible en: https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/7895/1/2383_tesis_Diciembre_2010_1848326128.pdf

DE LA ROSA DUCUT, Janette. [Ed]. Nanotoolkit: Working Safely with Engineered Nanomaterials in Academic Research Settings. [En línea]. Best practices, Standards, and Guidelines to using engineered nanomaterials. California: University of California Riverside, 2012. Disponible en: <http://innovation.luskin.ucla.edu/sites/default/files/nano%20toolkit%202012%200419%20updated.pdf>

DELLA, Possamai Viviana, KÜHN, Ingeborg & HOTZA. Dachamir. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. Materials Letters. In: Elsevier. Vol. 57. No.4. December, 2002, pp.818-821,

DIAZ DEL CASTILLO RODRIGUEZ, Felipe. Introducción a los nanomateriales. Capítulo 1: Nanotecnología. Facultad de estudios superiores. Departamento de

ingeniería. Laboratorio de tecnología de materiales. UNAM. Cuautitlán Izcalli. 2012, pp 5-6.

DRESSELHAUS, et al. in Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, T.M. Tritt (ed.). Academic Press. San Diego, CA, 2001.

-----, Materials Science and Engineering C: Nanowires and nanotubes. 2003. Vol 23, No. 1-2, p.129.

EIGLER, Donald & SCHWEIZER. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. In. Nature. Vol.344, No. 6266. April, 1990, p.524.

EKLUND, Peter, HOLDEN, James & JISHI, Radi. Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory. Carbon, In: Elsevier. Vol. 33, No.7.1995, pp. 959-972. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00035-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00035-C)

FARD, Ahmad Kayvani; et al. Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents. [En línea]. Chemical Engineering Journal. Vol. 293. June, 2016, pp. 90–101. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.040>.

FATE AND EFFECTS OF SPILLED OIL. General Oil Spill Response Plan. September, 1999, p. 1-18.

FERRARI, Andrea Carlo, ROBERTSON, John. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. [En línea]. In. Physical Review B. Vol. 61, No. 20. United Kingdom: University of Cambridge. May, 2000, pp. 14095-14107. Disponible en: [doi:10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095)

GAO, Gui Mei, et al. Preparation of silica aerogel from oil shale ash by fluidized bed drying. Powder Technolgy. In: Elsevier. Vol. 197 No.3. 2010, pp.283–287.

GUI, Xuchun; et al. Carbon Nanotube Sponges. Advanced Materials. Vol. 22. 2010. p. 617-621.

HERNÁNDEZ AGUILAR, Javier; et al. Caracterización de materiales y nanomateriales por difracción de rayos x. [En línea]. Monterrey: Tecnológico de Monterrey. Disponible en:
https://www.academia.edu/24048502/CARACTERIZACION_DE_MATERIALES_Y_NANOMATERIALES_POR_DIFRACCION_DE_RAYOS_X

IBARRA MOJICA, Diana Marcela. Metodología para evaluación de vulnerabilidad ambiental ante derrames de hidrocarburos en ríos. Tesis de maestría en mención a Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

-----, et al. Methodological proposal for evaluation of oil spills environmental vulnerability in rivers: International oil Spill Conference Proceedings. Vol. 2017. No. 1. May 2017. p. 5.

INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. [En línea]. Madrid, España: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Abril, 2015. p.27. Disponible en:
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FICHAS%20DE%20PUBLICACIONES/EN%20CATALOGO/Higiene/2015%20Seguridad%20y%20salud%20en%20el%20trabajo%20con%20nanomateriales/SST%20con%20nanomateriales.pdf>

ISTAS. Herramientas de prevención de riesgos laborales para pymes: ¿Son los nanomateriales un riesgo para mi salud y seguridad en el trabajo?. [artículo en línea]. Disponible en: <http://www.istas.net/web/abreenlace.asp?idenlace=10233>

ITOPF Ltd. Consejo 13: Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino. [en línea]. En: Documento de información técnica. Londres. 2014. Disponible en: <http://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-13-effects-of-oil-pollution-on-the-marine-environment/>

JAFFRIN, Michel. Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems. [En línea]. Journal of Membrane Science. In: Elsevier. Vol.324. 2008, p.7. Disponible en: <https://kundoc.com/pdf-dynamic-shear-enhanced-membrane-filtration-a-review-of-rotating-disks-rotating-m.html>

JU, Guannan, CHENG, Mengjiao & SHI, Feng. A pH-responsive smart surface for the continuous separation of oil/water/oil ternary mixtures. NPG Asia Mater. Vol.6. July 2014 p.e111.

KHARISOV, Boris; DIAS, Rasika & KHARISSOVA, Oxana. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 122. October, 2014, pp.705–718

KOLB; HOFMEISTER; SCHOLZ; ZACHARIAS; GÖSELE & MA. Electrochem. Soc., Vol. 151, No.7- G472, 2004.

KWON, Gibum, et al. On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures. [En línea]. Adv. Mater. Vol. 24. No. 27. June, 2012, p. 3666. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adma.201201364>

LI, Dawei. CHEN, Dengyu. ZHU, Xifeng. Reduction in time required for synthesis of high specific surface area silica from pyrolyzed rice husk by precipitation at low pH. *Bioresource Technology*. In: Elsevier. Vol. 102. No.13. July, 2011. pp. 7001- 7003.

LI, Hong Jian, et al. *Journal of Membrane Science*. In: Elsevier. Vol. 279. No. 1-2. August, 2006, p.328.

LI, Ting & WANG, Tao. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure, *Mater. Chem*. In: Elsevier. Vol. 112. No 2. December, 2008, pp.398–401.

LIANG; et al. Study on the performance of self-cleaning oil -water separation membrane formed by various TiO₂ nano structures. School of Civil &Environmental Engineering, Nanyang Technological University. Singapore. 2015.

LIOU. TzongHorng. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering: A*. In: Elsevier. Vol. 364. No.1-2. January, 2004. pp. 313-323.

LIU, Shi Wei, et al. Hydrophobic silica aerogel derived from wheat husk ash by ambient pressure drying, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. In: Elsevier. Vol. 78. No.1. December, 2015, pp. 60–67.

LUI, Chun, et al. Ultraflat graphene. In. *Nature*. Vol. 462, November, 2009, pp.339-341.

LUPAN, Oleg, et al. Fabrication and characterization of Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods. In. *Chemical Physics Letters*. Vol. 465. No. 4-6. November, 2008, p.249.

-----, Ultra-sensitive and selective hydrogen nanosensor with fast response at room temperature based on a single Pd/ZnO nanowire. *Sensors and Actuators B: Chemical*. In: Elsevier. Vol. 254, January, 2018, p.1259.

MAGONOV, Sergei & WHANGBO, Myung Hwan. *Surface analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*. New York: VCH, 1996.

MANN, Stephen, et al. *Sol-Gel Synthesis of Organized Matter*. Chem. Mater. American Chemical Society. University of Arizona, Tuscon, Arizona. 1997, 9 (11), p.2300.

MANSFIELD, Elisabeth, KAR, Aparna, HOOKER, Stephanie. Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 396, No. 3. February, 2010. pp. 1071-1077.

MINISTERIO DE AMBIENTEN Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 1209 de 2018. “por la cual se adoptan los Términos de Referencia Únicos para la elaboración de los planes de contingencia para el transporte de hidrocarburos, derivados o sustancias nocivas de que trata el artículo 2.2.3.3.4.14 del Decreto número 1076 de 2015 y se toman otras determinaciones”. Bogotá, Colombia. 2012. [Expedida el 29/06/2018]. Disponible en: <http://www.corpoboyaca.gov.co/cms/wp-content/uploads/2019/02/resolucion-1209-2018.pdf>

MINISTERIO DE EDUCACIÓN. *Materiales y materias primas: Nanomateriales*, Capitulo 12. [Guía didáctica] En Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Buenos Aires, Argentina. 2011, pp. 8-11. Disponible en: <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/nanomateriales.pdf>

MINISTERIO DEL INTERIOR. Decreto 2190 de 1995.” Por el cual se ordena la elaboración y desarrollo del Plan Nacional de Contingencia contra derrames de

Hidrocarburos, Derivados y Sustancias Nocivas en aguas marinas, fluviales y lacustres”. Diario Oficial No 42.147. [En línea]. Bogotá, Colombia. Diciembre 14 de 1995. Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/images/BosquesBiodiversidadyServiciosEcosistemas/pdf/Normativa/Decretos/dec_2190_141295.pdf

-----, Decreto 321 de 1999. “Por el cual se adopta el Plan Nacional de Contingencia contra derrames de Hidrocarburos, Derivados y Sustancias Nocivas”. Diario Oficial No. 43.507. [En línea]. Bogotá, Colombia. Febrero 22 de 1999. Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/decretos/25-dec_0321_1999.pdf

MIRANDA, Darío y RESTREPO, Ricardo. Los derrames de petróleo en ecosistemas tropicales- impactos, consecuencias y prevención. La experiencia en Colombia. [en línea]. International OilSpillConferenceProceeding. Piedecuesta, Santander. Mayo 2005, Vol. 2005, No. 1, pp. 571-572. Disponible en: <https://doi.org/10.7901/2169-3358-2005-1-571>

MOKHATAB, Saeid, ARAUJO FRESKY, Mariela y ISLAM, Rafiqul. Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E&P. Society of Petroleum Engineers. Journal of Petroleum Technology. London. Abril 2006. Vol. 58, No. 4. Disponible en: [doi:10.2118/0406-0048-JPT](https://doi.org/10.2118/0406-0048-JPT)

NAHAR, Tazmir. Nanotechnology based solution for oil spill remediation. [En línea]. McGill University. Marzo, 2017. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/345034219/Nanotechnology-Based-Solution-for-Oil-Spill-Remediation-CR-pdf>

NAISA. Gafa Integral ocular claro para riesgos mecánicos. Disponible en: <https://naisa.es/gafas-de-seguridad-con-montura-integral/3289-gafa-integral-ocular-claro-para-riesgos-mecanicos.html>

NAZRIATI, Nazriati, et al. Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying. Journal of Non- Crystalline Solids. In: Elsevier. Vol. 400. 2014, pp.6–11.

NERI NEWTEC. Mascarilla autofiltrante plegable. Disponible en: <https://www.nerispa.com/viewArticulo.html;jsessionid=91BD31344C6110D4901AA9C626D9870C?codice=151133&locale=es>

NOVOSELOV, et al. A roadmap for graphene. In: Nature. 2012, Vol. 490, No.7419.2012, p.192.

POKROPIVNY, Vladimir & SKOROKHOD, Vladislav. Materials Science and Engineering C: Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. In: Elsevier. Vol. 27, No. 5-8. September, 2007, pp.27; 990.

PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA. Decreto 1076 de 2015. “Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible”. Diario Oficial No. 49523. [En línea]. Bogotá, Colombia.2015. [Expedida el 26/05/2015]. Disponible en: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?dt=S&i=62511>

PROIN PINILLA, S.L. pantalla facial petzl vizen arco eléctrico. Disponible en: <https://equiposproteccion.com/productos/pantalla-facial-petzl-vizen-arcoelectrico/>

RAJAN. Nanotechnology in Groundwater Remediation. In. International Journal of Environmental Science and Development. Vol. 2. No. 3. June 2011.

RAO & GOVINDARAJ. Nanotubes and Nanowires. [En línea]. Cambridge: RSC Publishing. 2005. ISBN 0-85404-832-4. Disponible en: <https://epdf.tips/nanotubes-and-nanowires-rsc-nanoscience-and-nanotechnology874056724e8b1e33dd98a8cabefc621b45229.html>

RAO, NATH & CHEETHAM. Inorganic nanotubes. Soc., Dalton Trans. 2003, p.1.

ROUCOUX, Alain; SCHULZ, Jürgen; & PATIN, Henri. Reduced Transmission Metal. Rennes, France: American Chemical Society. Chem. Rev. Vol 102, No. 10. September 2002.

SÁNCHEZ HIDALGO, Rubén. Implicación e influencia de las nanotecnologías y los nanomateriales en prevención de riesgos laborales. [En línea]. Centro de seguridad y salud laboral de Castilla León. Disponible en: https://bibliotecadigital.jcyl.es/es/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=10122066

SARANGI. Madhumita, NAYAK. Pratibindhya, Tanushree & TIWARI, Tanushree, Effect of temperature on nano-crystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash. Composites Part B: Engineering. In: Elsevier. Vol. 42 No.7. October, 2011, pp. 1994-1998.

SARID, Dror. Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic and atomic forces. New York: Oxford University. 1991.

SHI, Fei, et al. Cost-effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying. *Journal of Non- Crystalline Solids*. In: Elsevier. Vol. 356. No. 43. September, 2010, pp. 2241–2246.

SU, Chunping; et al. Rong. A magnetic superhydrophilic/oleophobic sponge for continuous oil-water separation. [En línea]. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 309. February, 2017. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.082>

TANG, Qi & WANG, Tao. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying. *The Journal Supercritical Fluids* Vol. 35. No. 1. August, 2005, pp. 91–94.

TÉLLEZ MARTINEZ, Armando. La mecánica cuántica: La espectroscopía de Rayos X. [En línea]. Tecnológico de Monterrey. Departamento de Química. México. 2009. Disponible en: <https://www.blogger.com/profile/07308360350870542056>

TENNE, Reshef & ZETTL, Alex. Nanotubes from inorganic materials, in: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer. Berlin, 2001.

THE NATIONAL ACADEMIES PRESS. Spills of Diluted Bitumen from Pipelines: A Comparative Study of Environmental Fate, Effects, and Response. [En línea]. Washington: Committee on the Effects of Diluted Bitumen on the Environment Board on Chemical Sciences and Technology Division on Earth and Life Studies, 2016. Disponible en: <https://www.nap.edu/read/21834/chapter/1#ii>

TREVIÑO CARREÑO, Brenda y GÓMEZ DE LA FUENTE, Idalia. Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz. [Base de datos en línea]. Abril - junio. 2003. *Revista Ingenierías*. Universidad Autónoma

de Nuevo León. 6(19), pp. 21-27. Disponible en:
http://www.ingenierias.uanl.mx/19/pdf/obt_carac%20_carburo.PDF

TRINDADE, Tito, BRIEN, Paul & PICKETT, Nigel. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. Chem. Mater. American Chemical Society. 2001, 13 (11), p.3843.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA. Directrices de trabajo con nanomateriales. [artículo en línea]. Marzo, 2017. p.7. Disponible en:
https://www.uv.es/preven/recursos/preguntas/protocols/nanomaterials_sp.pdf

VERGARA, Ignacio y PIZARRO, Francisco. (1981). Control de derrames de petróleo. [en línea]. Versión preliminar. [Manual]. Santiago, Chile. Impreso en Naciones Unidas. Noviembre 1981. Cap. 5, pp. 116-118. Disponible en:
file:///E:/Downloads/S33391V494M_es.pdf

WANG, Guoliang; et al. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution. [En línea]. Chemical Engineering Journal. Vol. 263, No.1–3, November 2010. Disponible en:
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.056>

WASEDA, Yoshio, MATSUBARA, Eiichiro & SHINODA, Kozo. X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems. [En línea]. Springer: Tohoku University. Japan 2011. Disponible en:
https://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/ebooksclub.org__X_Ray_Diffraction_Crystallography__Introduction__Examples_and_Solved_Problems.pdf

XIONG, Sen, et al. Atomic-layer-deposition-Enabled nonwoven Membranes with hierarchical ZnO nanostructures for switchable water/oil Separations. In. Journal of Membrane Science. Vol 493. July, 2015, p.478.

JIN, Xu; XI, Tongdi; LIU, Xiaodan; WANG, Xiaoqi; SUN, Liang, & YANG, Qinghai. Facile synthesis of Polyimide Aerogel Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water. Institute of Petroleum Exploration & Development (RIPED). Society of Petroleum Engineers. PetroChina: Beihang University. October 2015.

YANG, et al. Nanosci. Vol. 1. 2002, p.1.

YAO Xi, SONG, Yanlin& JIANG, Lei. Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces. [En linea] Adv. Mater. Vol. 23. No. 6. February, 2011, p.719. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21287632>

YU, Heng, et al. Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. Nature Mater. 2003, Vol. 2, p.517.

YUE, Xuejie; ZHANG, Tao; YANG, Dongya; QUI, Fengxian & ZHU, Yao. In situ fabrication dynamic carbon fabrics membrane with tunable wettability for selective oil–water separation. [En linea]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. In. Elsevier. Vol. 61. May, 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.016>

ZHONG, et al. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. [En linea]. Surface Science Letters. In Elsevier. Vol. 290. No.1. June, 1993, p. L688. Disponible en: Surface Science Letters

ANEXOS

Anexo A. Número total de casos reportados por departamento.

DEPARTAMENTO	N° DE CASOS	GUAJIRA	13
AMAZONAS	0	HUILA	182
ANTIOQUIA	900	MAGDALENA	62
ARAUCA	80	META	324
ATLÁNTICO	21	NARIÑO	464
BOLÍVAR	109	NORTE DE SANTANDER	896
BOYACÁ	268	PUTUMAYO	1072
CALDAS	31	QUINDIO	0
CAQUETÁ	14	RISARALDA	42
CASANARE	328	SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0
CAUCA	10	SANTANDER	1785
CESAR	147	SUCRE	47
CHOCÓ	0	TOLIMA	132
CÓRDOBA	4	VALLE DEL CAUCA	210
CUNDINAMARCA	131	VAUPÉS	0
GUAINÍA	0	VICHADA	2
GUAVIARE	0	TOTAL	7274

Anexo B. Número total de casos reportados por año

AÑO	CASOS TOTALES	2011	590
2004	94	2012	683
2005	296	2013	873
2006	310	2014	974
2007	189	2015	806
2008	340	2016	562
2009	379	2017	472
2010	352	2018	428
TOTAL			7348

Anexo C. Volumen total de hidrocarburos derramados por departamento

DEPARTAMENTO	VOLUMEN DERRAMADO (bbls)	VOLUMEN TOTAL ANUAL (bbls)
AMAZONAS	0	0
ANTIOQUIA	30.172,03	2.153,73
ARAUCA	118.943,75	8.495,82
ATLANTICO	2.146,66	153,33
BOGOTÁ	0	0
BOLÍVAR	25.953,86	1.851,21
BOYACÁ	43.557,14	3.045,02
CALDAS	19.815,65	1.415,29
CAQUETÁ	110,66	7,9
CASANARE	117.095,46	923,22
CAUCA	56,90714286	3,25
CESAR	14.262,52	1.018,40
CHOCÓ	0	0
CÓRDOBA	5.070,57	362,18
CUNDINAMARCA	474.961,97	33.924,76
GUAINIA	0	0
GUAVIARE	0	0
HUILA	3.458,23	246,5
LA GUAJIRA	141	10,07
MAGDALENA	2.593,68	181,28
META	24.201,41	1.601,73
NARIÑO	148.471,13	10.562,17
NORTE DE SANTANDER	466.766,93	33.261,67
PUTUMAYO	308.458,60	21.823,84
QUINDIO	0	0
RISARALDA	3.390,32	242,17
SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0	0
SANTANDER	94.747,84	6.706,09
SUCRE	1.045,86	74,7
TOLIMA	1.793.795,14	128.122,83
VALLE DEL CAUCA	19.680,64	1.405,62
VAUPES	0	0
VICHADA	295	21,07
TOTAL	3.719.192,94	257.613,85

Anexo D. Volumen total de hidrocarburos derramados por departamento.

Tipo de aceite	Aceite tipo 1 (bbls)	Aceite tipo 2(bbls)	Aceite tipo 3(bbls)	Aceite tipo 4(bbls)	Aguas de proceso (bbls)	Fluidos de proceso (bbls)	Gas (bbls)	Otros (bbls)	No indica (bbls)
Departamento									
AMAZONAS	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ANTIOQUIA	7.886,67	9.814,10	6.593,41	3,8	5.355,70	20,52	1,6	4,77	475
ARAUCA	0	0	118.875,35	0	66,37	0	0	0	0
ATLÁNTICO	103,74	2,42	2.000,00	0	0	0	40	0,5	0
BOLÍVAR	205,16	12.569,36	11.447,16	1.186,03	61,3	0	447,12	32	5
BOYACÁ	459,79	964,26	40.283,06	2,25	557,67	5	1.256,00	0	0
CALDAS	2.811,50	11.999,07	4.996,00	0	0	0	7,53	0	0
CAQUETÁ	0	0,24	110,3	0	0,12	0	0	0	0
CASANARE	45,91	17,42	109.276,50	0	7.245,70	415,08	0	74,82	0
CAUCA	0	0	20,1	0	25,55	0	0	0	0
CESAR	0	2.947,68	6.885,17	2.902,00	315,22	0,7	0	1.186,83	20,52
CHOCÓ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CÓRDOBA	0	0	5.069,07	0	1,5	0	0	0	0
CUNDINAMARCA	1.152,02	6.286,53	19.603,08	0	5	0	446.956,84	957,5	0
GUAINÍA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GUAVIARE	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GUAJIRA	0	118	22	0	1	0	0	0	0
HUILA	84	627,74	483,81	120,93	2.135,21	2,42	0	0	0
MAGDALENA	30,59	2.141,62	81,17	3,5	0	0	0	291,8	5
META	2,02	7.320,29	5.372,82	110,43	8.448,49	417,91	2.293,32	89,38	13
NARIÑO	0	1,5	143.804,84	0	4.003,05	0	0	0	110
NORTE DE SANTANDER	21,1	0,24	457.627,69	0	8.191,52	479,27	0,57	1,2	2,3
PUTUMAYO	0	6.494,28	274.356,34	0	27.413,84	0,98	36,1	15,86	127,53
QUINDIO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RISARALDA	1.541,60	1.502,57	110,1	0	0	0	236,05	0	0
SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SANTANDER	8.883,26	20.811,32	50.071,55	792,12	0	14,16	7.408,38	5.630,36	595,48

Continuación Anexo D. Volumen total de hidrocarburos derramados por departamento

Tipo de aceite	Aceite tipo 1 (bbls)	Aceite tipo 2(bbls)	Aceite tipo 3(bbls)	Aceite tipo 4(bbls)	Aguas de proceso (bbls)	Fluidos de proceso (bbls)	Gas (bbls)	Otros (bbls)	No indica (bbls)
Departamento									
SUCRE	0	0	53,51	984,16	8,19	0	0	0	0
TOLIMA	5.436,30	6.327,43	536,41	0	0	201	1.781.188,00	0	40
VALLE DEL CAUCA	8.372,24	7.483,40	13,35	166,33	691,28	0	2.098,14	2	852
VAUPES	0,00	0,00	0	0	0	0	0,00	0	0
VICHADA	0	295	0	0	0	0	0	0	0

Anexo E. Costos totales y anuales de contingencia por departamento.

DEPARTAMENTO	COSTO TOTAL (\$COP)	COSTO TOTAL ANUAL (\$COP)
AMAZONAS	0	0
ANTIOQUIA	4.026.719.585,77	287.622.827,55
ARAUCA	12.598.741.556,00	899.910.111,14
ATLÁNTICO	1.740.169.463,00	124.297.818,79
BOLÍVAR	5.350.273.383,00	382.162.384,50
BOYACÁ	7.765.679.826,00	554.691.416,14
CALDAS	1.318.939.366,00	94.209.954,71
CAQUETA	0	0
CASANARE	3.069.176.606,00	219.226.900,43
CHOCÓ	0	0
CÓRDOBA	2.688.700,00	192.050,00
CUNDINAMARCA	12.844.410.355,12	917.457.882,51
GUAINÍA	0	0
GUAVIARE	0	0
GUAJIRA	1.581.986.000,00	112.999.000,00
HUILA	2.307.189.154,60	164.799.225,33
MAGDALENA	2.381.362.903,00	170.097.350,21
META	6.498.651.178,79	464.189.369,91
NARIÑO	37.053.532.539,95	2.646.680.895,71
NORTE DE SANTANDER	44.001.924.619,00	3.142.994.615,64
PUTUMAYO	99.923.126.476,86	7.137.366.176,92
QUINDIO	0	0
RISARALDA	674.946.500,66	48.210.464,33
SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0	0
SANTANDER	28.003.240.358,96	2.000.231.454,21
SUCRE	3.462.123.016,00	247.294.501,1
TOLIMA	7.085.007.575,00	506.071.969,64
VALLE DEL CAUCA	3.392.468.936,00	242.319.209,71
VAUPÉS	0	0
VICHADA	98.540.409,00	7.038.600,64
TOTAL	299.443.730.621,71	21.388.837.901,55

Anexo F. Causas de derrames de hidrocarburos por departamento.

Causa Departamento	Acción de terceros	Falla mecánica o técnica	Operacional	Incidente natural	Terrorismo	Sin información
AMAZONA	0	0	0	0	0	0
ANTIOQUIA	280	560	30	19	4	10
ARAUCA	11	8	0	2	56	3
ATLÁNTICO	6	10	2	1	1	1
BOLÍVAR	47	42	10	2	4	4
BOYACÁ	49	173	17	7	15	7
CALDAS	14	4	4	6	0	3
CAQUETÁ	1	5	2	0	6	0
CASANARE	17	213	64	12	6	16
CAUCA	5	4	1	0	0	0
CESAR	89	36	8	4	4	6
CHOCÓ	0	0	0	0	0	0
CÓRDOBA	1	1	1	0	0	1
CUNDINAMARCA	35	17	63	8	2	6
GUAINÍA	0	0	0	0	0	0
GUAVIARE	0	0	0	0	0	0
GUAJIRA	3	3	2	0	5	0
HUILA	31	120	22	5	4	0
MAGDALENA	35	14	7	4	0	2
META	34	166	81	24	4	15
NARIÑO	319	16	5	14	100	10
NORTE DE SANTANDER	385	200	25	81	189	16
PUTUMAYO	290	184	22	15	475	14
QUINDIO	0	0	0	0	0	0
RISARALDA	37	1	0	1	1	2
SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0	0	0	0	0	0
SANTANDER	552	1022	53	121	13	24
SUCRE	20	21	3	0	0	3
TOLIMA	69	31	14	7	5	6
VALLE DEL CAUCA	185	7	11	0	4	3
VAUPÉS	0	0	0	0	0	0
VICHADA	0	0	2	0	0	0
TOTAL	2515	2858	449	333	898	152

Anexo G. Afectación sobre recursos físicos, bióticos y socioeconómicos por departamento.

Recurso	Físico			Biótico		Socioeconómico		
Departamento	Suelo	Agua	Aire	Flora	Fauna	Cultivos	Propiedad privada	Comunidad
	0	0	0	0	0	0	0	0
ANTIOQUIA	789	305	24	216	11	6	149	18
ARAUCA	67	15	5	44	0	1	19	5
ATLÁNTICO	18	5	0	6	0	0	3	2
BOLÍVAR	65	32	3	34	3	0	8	6
BOYACÁ	219	43	15	95	2	1	74	6
CALDAS	21	17	11	12	0	2	6	5
CAQUETÁ	0	0	0	10	4	0	4	0
CASANARE	262	86	2	113	0	1	44	2
CAUCA	6	3	0	3	0	0	1	0
CESAR	119	52	1	66	1	8	12	2
CHOCÓ	0	0	0	0	0	0	0	0
CÓRDOBA	2	4	0	2	2	0	0	2
CUNDINAMARCA	96	56	7	46	0	6	29	20
GUAINÍA	0	0	0	0	0	0	0	0
GUAVIARE	0	0	0	0	0	0	0	0
GUAJIRA	12	2	0	8	1	0	1	5
HUILA	0	0	0	129	49	2	51	0
MAGDALENA	42	25	1	21	1	7	7	4
META	224	67	1	110	4	5	25	6
NARIÑO	368	200	24	235	1	4	34	22
NORTE	647	236	24	244	7	14	105	52
PUTUMAYO	899	508	87	413	29	12	265	81
QUINDIO	0	0	0	0	0	0	0	0
RISARALDA	39	24	19	16	2	6	3	6
SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0	0	0	0	0	0	0	0
SANTANDER	1248	736	49	421	10	17	269	26
SUCRE	37	11	1	19	0	0	1	0
TOLIMA	95	32	5	32	1	8	24	7
VALLE DEL CAUCA	170	77	17	60	11	35	5	12
VAUPÉS	0	0	0	0	0	0	0	0
VICHADA	1	2	0	1	0	0	0	0
TOTAL	5446	2538	296	2356	139	135	1139	289

Anexo H. Etapas del proceso afectadas por departamento.

Etapas	Exploración	Producción	Transporte	Refinación	Sin información
Departamento					
AMAZONAS	0	0	0	0	0
ANTIOQUIA	1	751	143	0	4
ARAUCA	0	18	62	0	0
ATLÁNTICO	0	2	19	0	0
BOLÍVAR	0	52	55	0	2
BOYACÁ	3	159	101	0	5
CALDAS	0	1	30	0	0
CAQUETÁ	9	4	1	0	0
CASANARE	45	194	78+7	0	1
CAUCA	0	7	3	0	0
CESAR	8	26	110	0	2
CHOCÓ	0	0	0	0	0
CÓRDOBA	0	1	2	0	1
CUNDINAMARCA	0	7	121	0	3
GUAINÍA	0	0	0	0	0
GUAVIARE	0	0	0	0	0
GUAJIRA	0	0	13	0	0
HUILA	0	101	72	0	9
MAGDALENA	0	7	53	0	2
META	44	183	94	0	3
NARIÑO	2	9	453	0	0
NORTE DE SANTANDER	6	627	259	2	2
PUTUMAYO	3	339	717	0	13
QUINDIO	0	0	0	0	0
RISARALDA	0	0	42	0	0
SAN ANDRES Y PROVIDENCIA	0	0	0	0	0
SANTANDER	1	1181	473	110	20
SUCRE	0	3	44	0	0
TOLIMA	0	49	82	0	1
VALLE DEL CAUCA	0	1	209	0	0
VAUPÉS	0	0	0	0	0
VICHADA	1	0	1	0	0
TOTAL	123	3722	3159	112	68