

Evaluación de la influencia de partículas en suspensión en el comportamiento de derrames de crudo en agua dulce.

Diana Marcela Ibarra Mojica

Trabajo de Grado para Optar el Título de Doctor en Ingeniería Química.

Director

Viatcheslav Kafarov

Dr. en Ciencias.

Codirector

Enrique Mejía Ospino

Dr. en Ciencias

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Doctorado en Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A mi familia y amigos.

A mí.

¡Esto también pasará!

Agradecimientos

Centro de Investigaciones para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía – CIDES, Universidad Industrial de Santander. Profesor Viatcheslav Kafarov, Profesor Crisóstomo Barajas Ferreira y compañeros estudiantes.

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular – LEAM. Universidad Industrial de Santander. Profesor Enrique Mejía Ospino, Profesor Rafael Cabanzo Hernández y compañeros estudiantes.

Laboratorio de Rayos X. Universidad Industrial de Santander. Profesor José Antonio Henao.

Dra. Diana Catalina Palacio L. Barrow Group, Universidad de Warwick. Reino Unido.

Vicerrectoría de Investigación y Extensión, Universidad Industrial de Santander.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1 Objetivos	15
1.1 Objetivo general	15
1.2 Objetivos específicos.	15
2 Marco general.	16
2.1 Propagación.	16
2.2 Evaporación.	16
2.3 Emulsificación.	17
2.4 Disolución.	18
2.5 Fotooxidación.	18
2.6 Biodegradación.	18
2.7 Adhesión a superficies.	19
2.8 Sedimentación	19
2.9 Agregados hidrocarburos – partículas durante derrames en agua.	19
3. Influencia del tiempo de mezcla y tamaño de partícula de los sedimentos en la distribución música del crudo derramado en agua dulce.	21
3.1 Estado del arte.	22
3.2 Metodología.	24
3.2.1 Acondicionamiento y caracterización de muestras de sedimentos y crudos.	24
3.2.2. Pruebas de interacción crudo partículas en agua.	26
3.2.3 Tratamiento de datos.	29

3.3 Resultados.	30
3.3.1 Caracterización de sedimentos y crudos.	30
3.3.2 Interacción de crudo liviano, agua y partículas.	33
3.3.3 Interacción de crudo pesado, agua y partículas.	39
3.4 Discusión.....	44
3.4.1 Efecto del tiempo de mezcla en ausencia de partículas.	44
3.4.2 Efecto de la variación del tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas.	45
3.4.3 Implicaciones ambientales de los resultados evidenciados en el estudio.	50
3.5 Conclusiones	51
4.Análisis del efecto de la presencia de partículas en la dispersión de clases de hidrocarburos en el agua.	52
4.1 Estado del arte.....	52
4.2 Metodología.....	57
4.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (ft-ir).	57
4.2.2 Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de fourier (ft-icr ms).....	58
4.3.Resultados.	60
4.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (ft-ir).	60
4.3.2.Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de fourier (ft-icr ms)	76
4.4 Discusión	114
4.4.1. Crudo liviano.	114
4.4.2 Crudo pesado.	116

4.5 Conclusiones.....	119
5.Análisis de la integración del efecto de la presencia de sedimentos en el agua, en modelos de derrames de hidrocarburos.....	120
5.1 Estado del arte.....	120
5.1.1 Parámetros de formación de opas.	121
5.1.2.Parámetros para describir las características de los opas integrados a un modelo de transporte.	124
5.1.3 Transporte de opas.	127
5.1.4 Supuestos más comunes en los modelos.....	131
5.1.5Principales resultados en los modelos.....	134
5.1.6.Limitantes para la aplicación de modelos de derrames de crudo con integración del efecto de la presencia de sedimentos como material en suspensión.....	136
5.2 Metodología.....	137
5.3 Resultados.	138
5.4 Discusión.....	143
5.5 Conclusiones	146
6 Recomendaciones.	147
Referencias.....	149

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1.	26
Tabla 2.	33
Tabla 3.	36
Tabla 4.	37
Tabla 5.	38
Tabla 6.	39
Tabla 7.	42
Tabla 8.	42
Tabla 9.	43
Tabla 10.	44
Tabla 11.	122
Tabla 12.	140

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.	20
Figura 2.	24
Figura 3.	29
Figura 4.	31
Figura 5.	32
Figura 6.	34
Figura 7.	35
Figura 8.	40
Figura 10.	46
Figura 11.	49
Figura 12.	54
Figura 13.	61
Figura 14.	63
Figura 15.	65
Figura 15.	67
Figura 17.	71
Figura 18.	74
Figura 19.	77
Figura 19.	80
Figura 20.	82

Figura 21.	86
Figura 22.	89
Figura 23.	91
Figura 24.	94
Figura 25.	95
Figura 26.	98
Figura 27.	99
Figura 28.	103
Figura 29.	105
Figura 30.	107
Figura 31.	109
Figura 32.	111
Figura 33.	112
Figura 35.	138
Figura 35.	142
Figura 37.	164
Figura 38.	165

Lista de Apéndices

Apéndice A. Reporte de laboratorio, SARA.....	161
Apéndice B. Resultados de pca con tiempos de mezcla intermedios	164
Apéndice C. Referencias bibliográficas de aplicación o desarrollo de modelos de derrames de hidrocarburos en agua, en los últimos 10 años.	166

Resumen

Título: Evaluación de la influencia de partículas en suspensión en el comportamiento de derrames de crudo en agua dulce.

Autor: Diana Marcela Ibarra Mojica

Palabras clave: Derrames de crudo, agua dulce, partículas, sedimentos

Descripción: Los derrames de hidrocarburos en agua son un problema ambiental, social y económico de alcance mundial. Aunque los cuerpos de agua dulce también se ven afectados, han sido menos estudiados que los ambientes marinos. Comprender su comportamiento es clave para mitigar sus impactos, y para ello se usan modelos predictivos. Sin embargo, la influencia de los sedimentos suele excluirse por falta de datos para su validación.

Este trabajo evaluó, a escala de laboratorio, el efecto de los sedimentos en la distribución de la masa y las especies de hidrocarburos tras un derrame en agua dulce, utilizando crudo liviano y pesado. Se realizaron ensayos con diferentes tiempos de mezcla y tamaños de partícula, midiendo el crudo flotante, disperso y sedimentado mediante espectroscopía UV-Vis. Además, se caracterizó la composición química mediante FTIR, PCA y FT-ICR-MS, con el fin de identificar diferencias en la columna de agua. A partir de los resultados, se desarrollaron ecuaciones de balance de masa que integran el efecto de los sedimentos en modelos predictivos.

Los resultados evidencian que la presencia de sedimentos modifica significativamente la distribución y composición del crudo, dependiendo del tipo de petróleo, el tamaño de las partículas y el tiempo de mezcla. La metodología experimental utilizada, si bien simplificada, permite realizar un balance generalizado del sistema y aporta herramientas útiles para acelerar la validación e incorporación del efecto de los sedimentos en modelos predictivos aplicables a derrames en agua dulce.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov. Dr. en Ciencias. Codirector: Enrique Mejía Ospino. Dr. en Ciencias

Abstract

Title: Assessment of the Influence of Suspended Particles on the Behavior of Crude Oil Spills in Freshwater

Author: Diana Marcela Ibarra Mojica

Keywords: Oil spills, freshwater, particles, sediments

Description: Oil spills in water are a global environmental, social, and economic concern. Although freshwater bodies are also affected, they have been less studied than marine environments. Understanding their behavior is key to mitigating their impacts, and predictive models are commonly used for this purpose. However, the influence of sediments is often excluded due to a lack of data for model validation.

This study evaluated, at a laboratory scale, the effect of sediments on the mass distribution and hydrocarbon species following a crude oil spill in freshwater, using both light and heavy crude oils. Experiments were conducted with different mixing times and particle sizes, and the concentrations of floating, dispersed, and settled oil were measured using UV-Vis spectroscopy. Additionally, chemical composition was characterized using FTIR, PCA, and FT-ICR-MS to identify differences in the water column. Based on the results, mass balance equations were developed to integrate the effect of sediments into predictive models.

The findings show that the presence of sediments significantly alters the distribution and composition of crude oil, depending on the type of oil, particle size, and mixing time. The experimental methodology, although simplified, enables a generalized system balance and provides valuable tools to accelerate the validation and integration of sediment effects into predictive models for freshwater oil spills.

* Degree Work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov. Dr. Sc. Codirector: Enrique Mejía Ospino. Dr. en Ciencias

Introducción

Más del 70 % de la producción mundial de hidrocarburos se origina en tierra firme (U.S. Energy Information Administration - EIA, 2016), donde frecuentemente ocurren derrames de estos productos durante actividades de reabastecimiento de combustible, ruptura de oleoductos y fallos de operación, entre otros (Ho et al., 2022). Por ejemplo, en Estados Unidos el 88% de los grandes derrames (más de 30000 l por evento) se producen costa adentro *-onshore* (F. Cui et al., 2021) y en Colombia del año 2004 al 2017 se reportaron cerca de 6300 derrames de hidrocarburos, de los cuales el 40% afectó cuerpos de agua dulce (Ibarra-Mojica et al., 2017).

Los hidrocarburos liberados en ambientes acuáticos pueden causar a corto, mediano y largo plazo la muerte de especímenes de animales y plantas, la alteración de sus ciclos de vida (Miranda & Restrepo, 2002) y ocasionar la pérdida de servicios ecosistémicos (Petersen et al., 2002). En el caso de los derrames en ríos, el impacto ambiental podría ser aún mayor debido a la extensa distribución espacial, la limitada capacidad de dilución y dispersión, y el alto potencial de interacción de las gotas de petróleo con partículas suspendidas y sedimentos (Kvočka et al., 2021).

Para mitigar estos impactos negativos, es fundamental conocer a lo largo del tiempo la ubicación y el estado de degradación del crudo derramado, por lo que los modelos matemáticos de derrames de hidrocarburos se utilizan cada vez más para apoyar la toma de decisiones, planificar estrategias de respuesta y evaluar el impacto ambiental y económico de la ocurrencia de este tipo de incidentes (Barker et al., 2020). Dichos modelos integran procesos de transporte y transformación fisicoquímica de los hidrocarburos, dentro de los que se encuentra la formación de agregados crudo – partículas (Fingas, 2016). No obstante, el modelado de la interacción

hidrocarburos-partículas en agua está aún en desarrollo y la posibilidad de predecir su efecto en el comportamiento de los derrames de hidrocarburos es aún limitado (L. Zhao et al., 2016), especialmente cuando estos incidentes ocurren en ríos, puesto que han sido menos estudiados que aquellos ocurridos costa afuera *-offshore* (F. Cui et al., 2021).

La interacción del crudo con las partículas de sedimentos presentes en el agua juega un rol crítico en su dispersión y degradación (Keramea et al., 2021). En el caso de derrames en ríos, la probabilidad de formación de agregados es elevada, lo que convierte a este proceso en uno de los más importantes para determinar el destino final del hidrocarburo derramado (Kvočka et al., 2021).

Sin embargo, los procesos de formación de agregados hidrocarburos – partículas en ríos pueden llegar a ser muy complejos (Yu, Qi, et al., 2022) y los reportes de investigaciones al respecto son muy escasos (Jiang et al., 2021), lo que ha dificultado el desarrollo de modelos que representen el efecto de la interacción crudo – partículas en el comportamiento de derrames de hidrocarburos en ambientes acuáticos.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se evaluó a escala de laboratorio el efecto de la presencia de sedimentos en la distribución de la masa y las especies de hidrocarburos en la columna de agua dulce (agua con baja concentración de sales disueltas). Además, se plantearon ecuaciones de balance de masa que incorporan el tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas de sedimentos, con el fin de generar información que facilite la validación de modelos numéricos que integren la interacción entre hidrocarburos y sedimentos en estos entornos.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general.

Evaluar el efecto de la presencia de sedimentos en el comportamiento del crudo derramado en agua dulce mediante experimentación a escala de laboratorio, considerando variaciones en el tipo de crudo, el tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas de sedimento.

1.2. Objetivos específicos.

Evaluar a escala de laboratorio la influencia de la presencia de sedimentos en la distribución másica y en las especies de hidrocarburos del crudo derramado en agua dulce, considerando variaciones en el tipo de crudo, el tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas.

Analizar cómo los modelos existentes integran la presencia de sedimentos en el comportamiento de derrames de hidrocarburos en agua dulce, mediante una revisión de literatura científica y el desarrollo de ecuaciones de balance de masa que reflejan la distribución del crudo en función del tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas.

2. Marco general.

El comportamiento de los derrames de hidrocarburos vertidos en agua está influenciado por procesos de transformación fisicoquímica y de transporte, que afectan su distribución, movilidad y persistencia en el medio, tal como se describe a continuación.

2.1. Propagación.

Una vez el crudo es vertido en el agua, este tiende a extenderse sobre la superficie del agua, debido a la influencia de la gravedad y la tensión interfacial crudo-agua (Fingas, 2021). La velocidad con que esto ocurre depende además de otros factores como el volumen de producto derramado, su viscosidad y condiciones del medio como la temperatura y el viento. Los productos con menor viscosidad se extienden rápidamente y pueden llegar a formar capas iridiscentes de apenas unos micrómetros de espesor, mientras que los más viscosos pueden formar capas discontinuas de mayor espesor. La velocidad con que se produce la propagación del producto y el espesor final de la capa afecta otros procesos como la degradación, evaporación y disolución (Hook et al., 2016).

2.2. Evaporación.

Es el proceso que mayor influencia tiene sobre la pérdida de producto derramado en el agua, hasta un 75% (p/p) en el caso de crudos livianos, 40% (p/p) en crudos medios y 10% (p/p) para crudos pesados (Hook et al., 2016). Inmediatamente después de ocurrido el derrame la evaporación puede ser muy rápida, pero la velocidad disminuye siguiendo una relación logarítmica en función del tiempo, llegando a reducirse hasta en un 80% en los dos días posteriores al incidente. Esto

puede causar cambios significativos en las propiedades del producto; por ejemplo, si el 40% (p/p) se evapora la viscosidad podría incrementarse mil veces y la densidad aumentar hasta un 10% (Fingas, 2021).

2.3. Emulsificación.

En general, se conoce como emulsificación al proceso de dispersión de un líquido en otro, en forma de pequeñas gotas. Sin embargo, en el estudio de derrames de hidrocarburos, comúnmente se denomina emulsificación al proceso de formación de emulsiones agua en crudo (mousse de chocolate); mientras que las emulsiones de crudo en agua son referidas como parte del proceso de “dispersión natural” (Fingas, 2017) y (Hook et al., 2016).

La formación de las emulsiones agua en crudo (w/o) inicia cuando la energía hidráulica en el sistema fuerza el ingreso de gotas de agua en la masa de crudo. La estabilidad de este tipo de emulsión dependerá de la viscosidad del crudo y su contenido de resinas y asfaltenos. En un crudo de baja viscosidad, las gotas de agua podrán penetrar más profundamente que en un crudo muy viscoso (Fingas, 2021). Si hay suficiente contenido de resinas y asfaltenos en el crudo (más del 5%), éstos pueden encapsular las gotas de agua dentro de la masa de aceite y estabilizar la emulsión (Hook et al., 2016).

En cuanto a la emulsificación de crudo en agua, esta inicia cuando debido a la energía en el sistema se forman gotas de crudo y estas son transferidas a la columna de agua (Fingas, 2021). Según Hook et al. (2016), las gotas de crudo de tamaño menor a 70 μm tienden ser neutralmente flotantes por lo que pueden permanecer en suspensión, lo cual favorece la acción de otros procesos como la biodegradación, disolución y sedimentación.

2.4. Disolución.

Implica la transferencia de componentes solubles del crudo al agua. Depende en gran medida de la composición química del producto derramado, la temperatura ambiente, la turbulencia y la dispersión en la columna de agua. Aunque la mayoría de los hidrocarburos no son solubles en agua, algunas fracciones livianas y especies polares presentes en el crudo pueden favorecer su dilución en agua. Sin embargo, algunos de estos compuestos pueden ser muy volátiles y podrían evaporarse más rápidamente que diluirse (Hook et al., 2016). Por tal motivo, la dilución usualmente no tiene un aporte significativo en la pérdida de masa del vertido original, sino que su importancia radica en la ecotoxicidad característica de algunos de estos compuestos solubles en agua (Fingas, 2021).

2.5. Fotooxidación.

La fotooxidación implica la incorporación de oxígeno a los compuestos aromáticos presentes en el petróleo, por acción de la luz solar. Los productos resultantes pueden ser compuestos oxigenados más pequeños y solubles (y por tanto más tóxicos), o compuestos de mayor tamaño, producto de reacciones de polimerización, que puede formar una barrera sobre la mancha e impedir otros procesos de degradación (Hook et al., 2016).

2.6. Biodegradación.

Es el proceso mediante el cual microorganismos como bacterias, hongos y microalgas oxidan los hidrocarburos. Depende principalmente del tipo de las propiedades del producto derramado, la temperatura ambiente y la disponibilidad de nutrientes y oxígeno (Hook et al., 2016).

Los compuestos saturados de menos de 20 carbonos tienden a degradarse más rápidamente que las resinas y los asfaltenos de alto peso molecular; sin embargo, en ambos casos algunos de los compuestos oxidados resultantes pueden ser más tóxicos que los compuestos originales (Fingas, 2021).

2.7. Adhesión a superficies.

El crudo puede adherirse fácilmente a las riberas o estructuras artificiales que se encuentran en contacto con el agua, especialmente luego de haber pasado por un periodo de degradación por acción de factores ambientales (intemperización) o cuando tiene contenido significativo de aromáticos y asfaltenos de alto peso molecular. Por tal motivo, la degradación en estos casos puede ser muy lenta y el producto adherido tiende a permanecer durante décadas en el medio ambiente (Fingas, 2021).

2.8. Sedimentación

La sedimentación ocurre cuando las gotas de crudo dispersas en el medio alcanzan una mayor densidad que el agua, lo cual puede ocurrir como consecuencia de los procesos de transformación fisicoquímica o la formación de agregados con las partículas suspendidas (Hook et al., 2016).

2.9. Agregados hidrocarburos – partículas durante derrames en agua.

La formación de agregado crudo – partículas durante derrames de hidrocarburos en agua, ha sido estudiada por diferentes autores en los últimos 20 años. Algunos han usado el término “oil-suspended particulate matter aggregates – OSAs” para referirse a los agregados formados entre

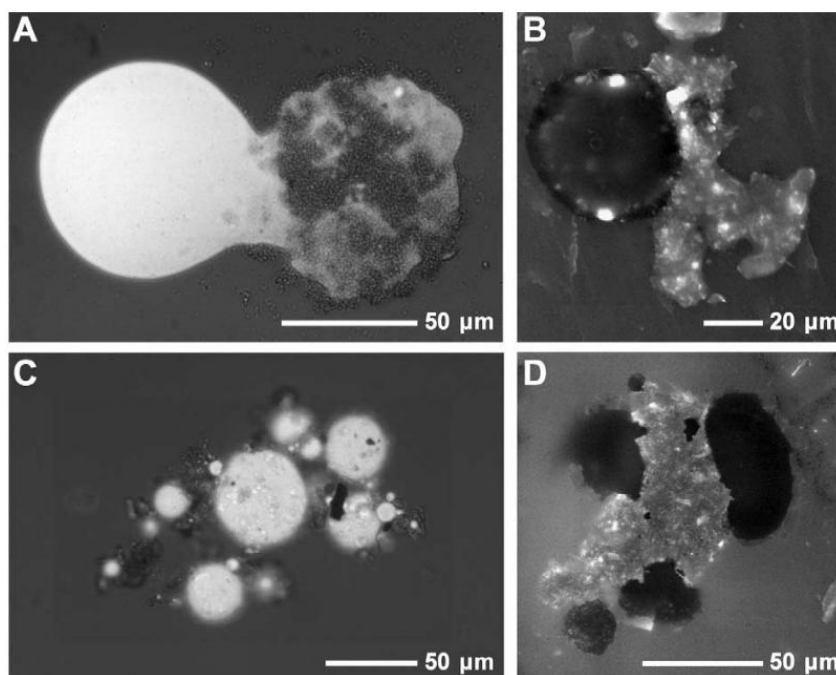
hidrocarburos y partículas en suspensión en el agua (D. A. Khelifa et al., 2008) u "oil-mineral aggregates –OMAs" para puntualizar en la interacción con material mineral (A. Khelifa et al., 2002). Recientemente se ha sugerido la necesidad de diferenciar los agregados microscópicos ($< 0.5 \mu\text{m}$) o "oil-colloid particulate aggregates (OcPA)" de los macroscópicos ($> 1 \text{ mm}$) o "oil-granular aggregates (OgPA)" (Owens et al., 2021). Sin embargo, el término "oil-particle aggregates -OPAs" (Fitzpatrick et al., 2015) es usado más frecuentemente para referirse de una forma más general a los agregados de hidrocarburos y partículas en agua.

Usualmente, la formación de estos agregados inicia con el rompimiento de la capa de hidrocarburos, cuando la fuerza ejercida por las olas o corrientes en el agua exceden las fuerzas viscosas del producto vertido y la tensión interfacial agua-hidrocarburos (L. Zhao et al., 2014). Posteriormente, las gotas de hidrocarburos dispersas en el agua interactúan con el material en suspensión, dando lugar a la formación de los OPAs (Gong et al., 2014), dando lugar a diferentes formas de asociación, tal como se muestra en la

Figura 1.

Figura 1.

Ejemplos de agregados crudo – partículas.



Nota. (A) aceite libre de partículas, dejando a la derecha su recubrimiento mineral (epifluorescencia UV); gota de aceite (B) adherida a un agregado mineral (microscopía electrónica de barrido ambiental); OMA con múltiples gotas, observada mediante epifluorescencia UV (C) y microscopía electrónica de barrido ambiental (D). Fuente (Stoffyn-Egli & Lee, 2002)

Aunque el estudio de la interacción de crudo-partículas en agua aún está en una etapa inicial (L. H. Zhao et al., 2016), se conoce que la formación de los OPAs estaría relacionada con características del producto vertido (volumen, viscosidad, tensión interfacial con el agua y composición química), el material en suspensión (concentración en el medio, forma, densidad, contenido de materia orgánica y las propiedades superficiales) y condiciones ambientales (temperatura, salinidad del agua y la energía de mezcla (Fitzpatrick et al., 2015).

3. Influencia del tiempo de mezcla y tamaño de partícula de los sedimentos en la distribución másica del crudo derramado en agua dulce.

3.1. Estado del arte.

Los procesos que tienen lugar luego de un derrame de hidrocarburos determinan su destino y efectos en el medio (Fingas, 2016) y, en los derrames en ríos, la interacción crudo-partículas es considerada como una de las transformaciones físicas y de transporte más significativos (F. Cui et al., 2021). Sin embargo, los reportes de investigación sobre la formación y el comportamiento de agregados crudo – partículas (OPAs) en sistemas de agua dulce son escasos (Jones & García, 2018).

Se conoce que la formación de los OPAs está influenciada por factores relativos al producto derramado (viscosidad, composición química, densidad y concentración), los sedimentos (mineralogía, distribución de tamaño de grano, contenido de materia orgánica, densidad y concentración) y el medio (temperatura, pH y salinidad del agua) (Gong et al., 2014). Adicionalmente, es necesario tener en cuenta otros factores como la energía de mezcla (la cual depende de la hidrodinámica), el porcentaje relativo de producto/partículas y el tiempo de mezcla (Waterman & García, 2015).

La concentración de los sedimentos y la energía de mezcla son directamente proporcionales al incremento en la formación de los agregados (Yu et al., 2022) y la velocidad de formación de los OPA aumenta en la medida que la viscosidad y la densidad del crudo disminuyen (Zhong et al., 2022). Adicionalmente, el aumento de la salinidad del agua incrementa la cantidad de crudo que se asocia con los sedimentos (Floch et al., 2002), la concentración y el tamaño de los OPAs (A. Khelifa et al., 2005)

Respecto a la influencia del tiempo de mezcla, mediante experimentación con agua de mar, crudo liviano y partículas (naturales o sintéticas), varios autores han registrado el aumento del crudo disperso en el agua (Z. Li et al., 2007), el crudo sedimentado (Ji et al., 2021) o la cantidad

de OMA/OPAs formados (Sun et al., 2014), proporcionalmente con el aumento del tiempo (10 min – 5 h). En presencia de partículas suspendidas (Ji et al., 2021) adicionalmente registraron la permanencia del crudo disperso y/o sedimentado en el agua, aún después de 24 horas de reposo. Un comportamiento similar fue registrado por Yu et al. (2019) en pruebas de interacción de crudo pesado con partículas en agua de mar, donde el aumento del tiempo de mezcla propició la sedimentación de una mayor cantidad del producto.

En cuanto a la influencia del tamaño del material en suspensión, mediante experimentos con crudo liviano y sedimentos naturales en agua salada Ajijolaiya et al. (2006) reportaron una relación inversamente proporcional entre el tamaño de las partículas (0.5 - 16 μm) y el producto atrapado en los OMA/OPAs. Para crudo pesado, mediante experimentos con sedimentos naturales en agua salada, Yu et al. (2019) concluyeron que, aunque las partículas de mayor tamaño (100 – 200 μm) interactúan más rápidamente con el producto, los OPAs formados eventualmente se rompen, por lo que finalmente la mayor sedimentación de crudo se daría con las partículas de menor tamaño (40 - 100 μm). No obstante, en pruebas similares, con crudo pesado, sedimentos naturales (45 - 190 μm) y agua salada (Qi et al., 2020) observaron una menor velocidad de sedimentación del crudo con las partículas de mayor tamaño, pero no el rompimiento de los OPAs y resuspensión del producto.

La comparación de la formación y comportamiento de los OPAs en aguas dulce y salada debe abordarse con mucha discreción. Por ejemplo, Omotoso et al. (2002) determinaron que la tensión interfacial del crudo en agua salada puede ser de 3 a 6 veces menores que en agua dulce, por tanto, el crudo se dispersaría más fácilmente en agua salada; adicionalmente, establecieron que la fuerza iónica en el agua dulce fue hasta 100 veces menor que en el agua salada, por tanto, en

agua dulce la carga superficial mineral de las partículas tendría un efecto más significativo sobre la interacción con el crudo.

3.2. Metodología.

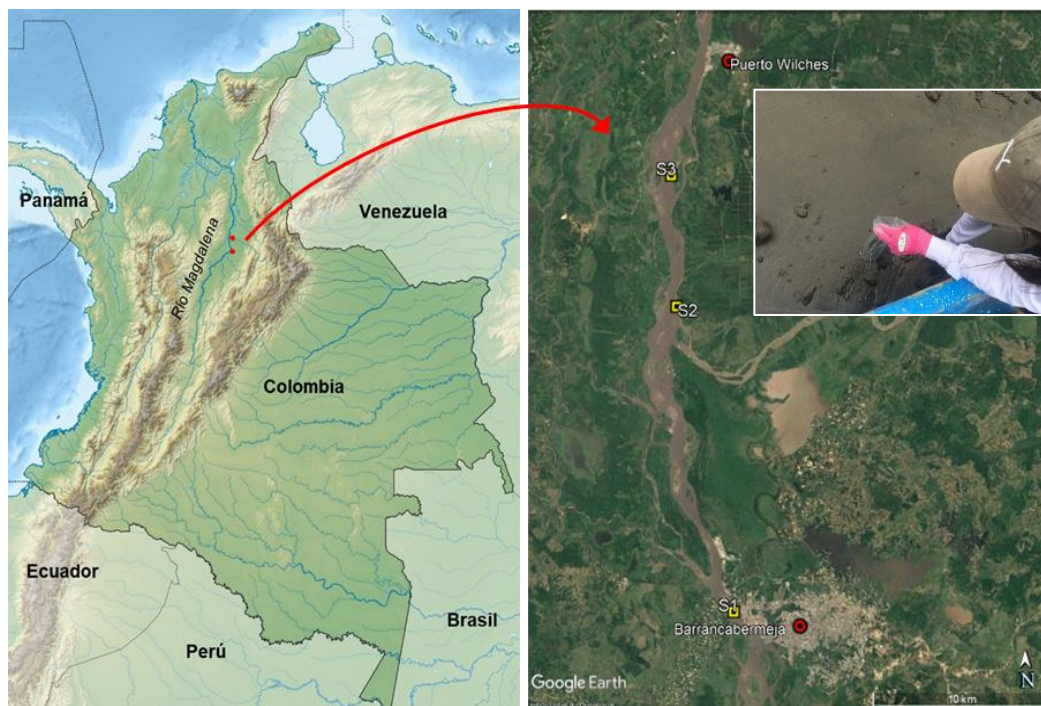
3.2.1. Acondicionamiento y caracterización de muestras de sedimentos y crudos.

Las muestras de sedimentos se obtuvieron de bancos de arena del río Magdalena, en el sector comprendido entre Barrancabermeja y Puerto Wilches (Santander), el cual fue seleccionado por su proximidad a actividades de producción y refinación de petróleo. En total se obtuvieron tres muestras de 1 kg cada una. S1, ubicada a la altura del municipio de Barrancabermeja; S2, posterior a la desembocadura del río Sogamoso y S3, entre la desembocadura del río Sogamoso y el municipio de Puerto Wilches (Figura 2).

En el laboratorio las muestras fueron mezcladas para formar una compuesta, a partir de la cual se realizó la caracterización de los sedimentos. La composición mineralógica de los sedimentos fue determinada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico Guatigurá (PTG) de la Universidad Industrial de Santander, utilizando un Difractómetro de Rayos X -D8 ADVANCE (Bruker) con Geometría DaVinci. Posteriormente, los datos fueron procesados mediante el software DIFFRAC.EVA (Bruker). El contenido de materia orgánica se determinó mediante calcinación de la muestra de sedimentos en mufla, a 500°C por 5 horas (Bazán Tapia, 2017).

Figura 2

Ubicación de puntos de muestreo de sedimentos.



Para obtener las submuestras con diferentes rangos de tamaño de partícula, necesarias para la experimentación de interacción de crudo-partículas, se llevó a cabo tamizaje húmedo secuencial (lavado con agua destilada) con los tamices N° 40 (450 μm), N° 60 (250 μm), N° 120 (125 μm) y N° 400 (38 μm). Las submuestras resultantes fueron posteriormente secadas a 105 °C durante 24 h y el agua resultante del lavado del tamiz N° 400 fue sometida a evaporación a la misma temperatura, para obtener las partículas menores a 38 μm .

Para evaluar la carga de las partículas, se llevaron a cabo pruebas de Potencial Zeta en un equipo Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Panalytical) usando una celda capilar plegada desechable DTS6030 y parámetros de índice de refracción de 1.33 y absorbancia medida a una longitud de onda de 632 nm. Para las pruebas, se evaluaron las partículas separas por tamaño, con y sin presencia de materia orgánica, la cual fue eliminada de los sedimentos mediante calcinación a 550 °C durante 5 horas. En cada caso se dispersaron las partículas en 10 ml de agua destilada durante

1 minuto en un baño de ultrasonido y se realizaron mediciones de muestras del sobrenadante inmediatamente después de dispersar las partículas en el agua y luego de dejar reposar el sistema durante 12 horas.

En estas pruebas se utilizaron un crudo pesado (12 °API) y un crudo liviano (37 °API), obtenidas del banco de muestras del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular -LEAM. Para determinar la composición por fracciones de los dos crudos se enviaron muestras al Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de Masas -CROM MASS, de la Universidad Industrial de Santander.

3.2.2. Pruebas de interacción crudo partículas en agua.

La evaluación de la interacción partículas-crudo se llevó a cabo mediante una adaptación del *baffled flask test* -BFT (prueba en matraces con deflectores) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos -US EPA (L. Zhao et al., 2015). Aunque originalmente esta prueba fue diseñada para analizar a escala laboratorio la efectividad de dispersantes usados en la atención de derrames de crudo en agua, este procedimiento ha sido adaptado por diferentes autores para el análisis a escala laboratorio de la interacción sedimentos-hidrocarburos en agua (Waterman & García, 2015).

La experimentación se llevó a cabo siguiendo un diseño factorial con variación del tipo de crudo, tiempos de mezcla y tamaño de grano. Adicionalmente, se realizaron pruebas blanco (sin partículas) para cada uno de los tiempos de mezcla, con cada uno de los crudos (Tabla 1). En todos los experimentos se llevaron a cabo 5 repeticiones, para un total de 60 pruebas con el crudo liviano y 80 pruebas con el crudo pesado.

Tabla 1.

Diseño experimental factorial con crudo pesado y crudo liviano.

Crudo	Tiempo de mezcla (min)	Tamaño de partículas
Liviano Pesado	10	Blancos (Sin partículas)
	240	Fino (<38 μm)
	480	Medio (125-250 μm)
		Grande (250-425 μm)

En cada prueba se utilizaron 120 ml de agua Tipo I para simular condiciones de agua dulce, puesto que contiene menos de 0.001 ppm de sales disueltas, y eliminar interferencias de otros factores como compuestos orgánicos, partículas y colides. Posteriormente se adicionaron 100 μl del crudo y su equivalente en peso de sedimentos, teniendo en cuenta que según Sun et al. (2014) cuando la proporción de sedimento a petróleo es cercana a 1, la formación de OSA/OPAs alcanza su máxima eficiencia.

Para el montaje de cada prueba, inicialmente se pesó la masa de partículas requerida para cada crudo y se llevaron a suspensión en 10 ml de agua durante 2 minutos en un baño de ultrasonido a baja potencia, para garantizar que todas estuviesen cubiertas de agua antes de entrar en contacto con el crudo. Posteriormente, la solución de partículas fue transferida a un matraz con deflectores de 250 ml, en donde se completó el volumen de agua destilada requerida para la prueba (120 ml). Finalmente, se agregó el crudo correspondiente, entre 1 y 2 mm por debajo de la superficie del agua, utilizando una pipeta digital monocanal de volumen fijo con capilares de vidrio - Tranferpettor (Brand). En todas las pruebas la mezcla se llevó a cabo en un agitador orbital - SHKA2000 (Thermo Fisher) a 200 rpm, ubicado en una habitación con temperatura controlada a 20 ± 1 °C.

Una vez finalizado el tiempo de mezcla, cada matraz fue retirado del agitador orbital y sometido a un periodo de estabilización de 1 minuto sobre una superficie horizontal estable.

Posteriormente, el contenido del matraz fue separado en tres partes: fracción C, correspondiente a los 25 ml de mezcla de agua-crudo-partículas en el fondo del matraz; fracción B, correspondientes a 90 ml de la columna de agua con crudo y partículas de sedimentos contenida en el matraz; fracción A, últimos 5 ml de mezcla en el matraz, más el crudo y partículas remanentes en las paredes del frasco.

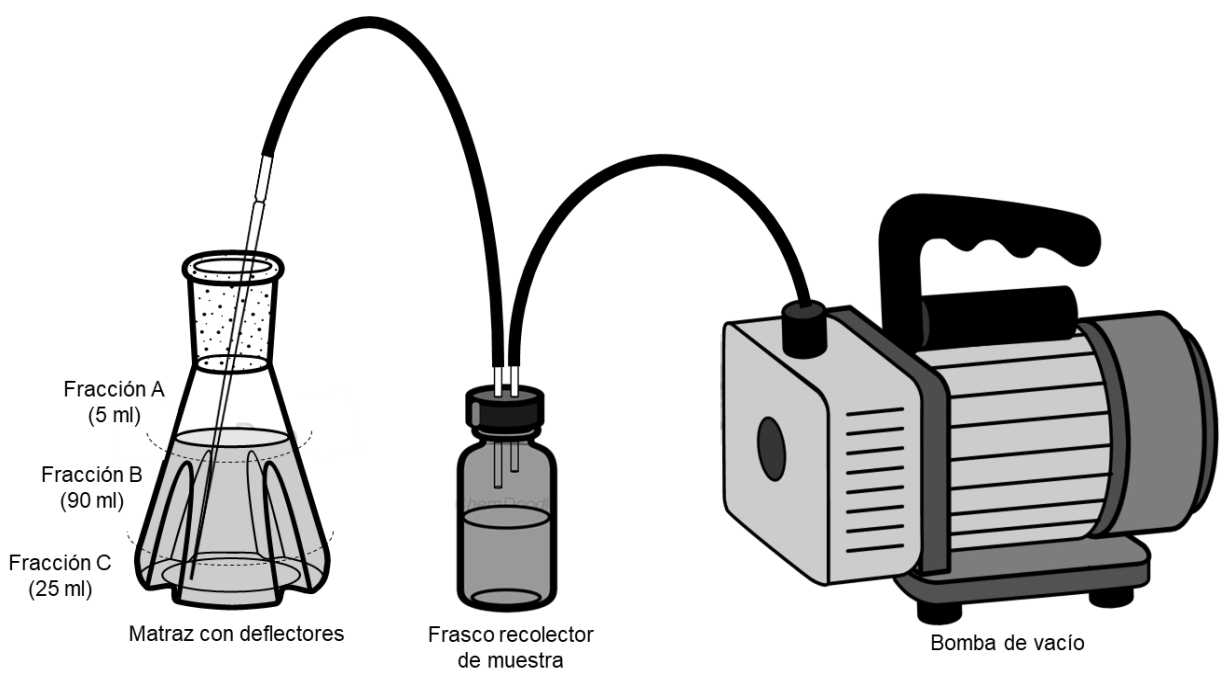
Para la extracción de la fracción C se agregaron 20 ml de diclorometano (DCM) directamente al fondo del matraz usando una pipeta Pasteur y se movió suavemente el frasco para propiciar el paso del DCM sobre las partículas y el crudo adheridos en el fondo. Posteriormente, se extrajo el crudo diluido en el DCM, las partículas y los 25 ml de agua del fondo del matraz mediante succión con bomba de vacío, usando un frasco ámbar como trampa para retener la mezcla (Figura 3). La extracción de la fracción B se realizó posteriormente succionando desde el fondo del matraz 90 ml de la mezcla agua-partículas-crudo. Finalmente, se llevó a cabo la limpieza del matraz con DCM para extraer el remanente de agua (5 ml), partículas y crudo, correspondientes a la fracción A.

El crudo presente en cada fracción (A, B y C) de cada experimento, se separó mediante extracción líquido-líquido con 20 %v/v de DCM, repitiendo el procedimiento hasta que el solvente fuese incoloro (3 - 4 extracciones). Posteriormente, cada extracto de crudo en DCM fue filtrado a través de discos de celulosa, previamente secados a 105 °C durante 2 horas. Para reducir las pérdidas de crudo durante la filtración, cada disco fue limpiado con DCM después de ser usado, hasta obtener un filtrado incoloro. En los experimentos con el crudo liviano fue suficiente realizar 2 a 3 limpiezas con 5 ml de DCM cada una; sin embargo, en las pruebas con crudo pesado fue necesario realizar la limpieza de los filtros con recirculación del solvente en Soxhlet. Finalmente,

los extractos de crudo en diclorometano obtenidos fueron analizados en un espectrómetro UV-VIS (SHIMADZU-UV 2600), configurado en un rango de longitud de onda de 225 a 319 nm.

Figura 3

Arreglo en laboratorio para la separación en fases de la mezcla agua-crudo-partículas desde el matraz con deflectores.



3.2.3. Tratamiento de datos.

La masa (mg) de crudo en cada fracción (A, B o C) de cada experimento, se determinó aplicando la ecuación obtenida de la curva de calibración construida para cada crudo en diclorometano. Con los datos obtenidos para cada crudo, se calculó el porcentaje promedio (% p/p) del producto en cada fracción (A, B o C), el error estándar $-SE$ e intervalo de confianza del 95%, con cada rango de tamaño de las partículas de sedimentos y cada tiempo de agitación.

Finalmente, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía para evaluar por separado el efecto del tiempo y tamaño de partículas en la cantidad de crudo en cada fracción de la comuna de agua (A, B y C).

3.3. Resultados.

3.3.1. Caracterización de sedimentos y crudos.

Como resultado de la caracterización mediante DRX de los sedimentos colectados en el río Magdalena, se estableció que las fracciones minerales predominantes fueron cuarzo y caolinita (Figura 4).

Adicionalmente, mediante el análisis de contenido de carbono orgánico, se determinó que la muestra íntegra de sedimentos contenía 9% p/p. Al separar la muestra en los diferentes tamaños el contenido de materia orgánica se distribuyó, siendo de 6.4% p/p en las partículas de menor tamaño, 1.4% p/p las intermedias y 0.5% p/p en las partículas más grandes.

En este caso, la determinación del Potencial Zeta (En la Tabla 2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de la caracterización SARA del crudo pesado y liviano. En el Apéndice A se encuentra consignado el reporte original emitido por el laboratorio. En la Figura 6 se presenta la curva de calibración en UV-Vis obtenida para el crudo liviano (a) y el crudo pesado (b).

Figura 5) se llevó a cabo para evaluar la carga superficial de las partículas en el agua y no como una medida de la estabilidad coloidal, ya que por el tamaño y densidad de las partículas usadas en los experimentos no es posible que estas se mantengan en suspensión sin agitación. Como

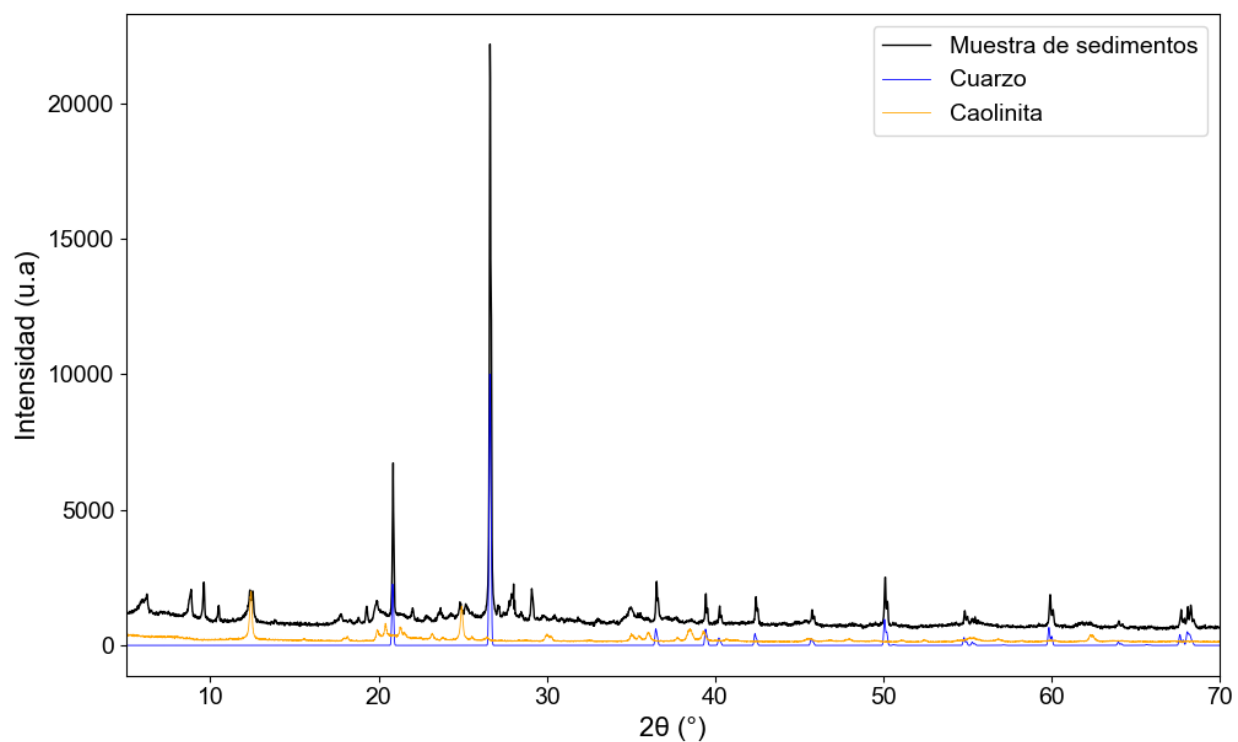
resultado, en las mediciones realizadas con y sin materia orgánica -MO, con todos los tamaños de partícula, sin reposo (En la Tabla 2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de la caracterización SARA del crudo pesado y liviano. En el Apéndice A se encuentra consignado el reporte original emitido por el laboratorio. En la Figura 6 se presenta la curva de calibración en UV-Vis obtenida para el crudo liviano (a) y el crudo pesado (b).

Figura 5a) y con reposo (En la Tabla 2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de la caracterización SARA del crudo pesado y liviano. En el Apéndice A se encuentra consignado el reporte original emitido por el laboratorio. En la Figura 6 se presenta la curva de calibración en UV-Vis obtenida para el crudo liviano (a) y el crudo pesado (b).

Figura 5b) la medida del Potencial Zeta obtenida fue menor a cero, lo que indica que la carga superficial de las de las partículas usadas es negativa.

Figura 4

Comparación de los difractogramas de la muestra de sedimentos, cuarzo y caolinita.



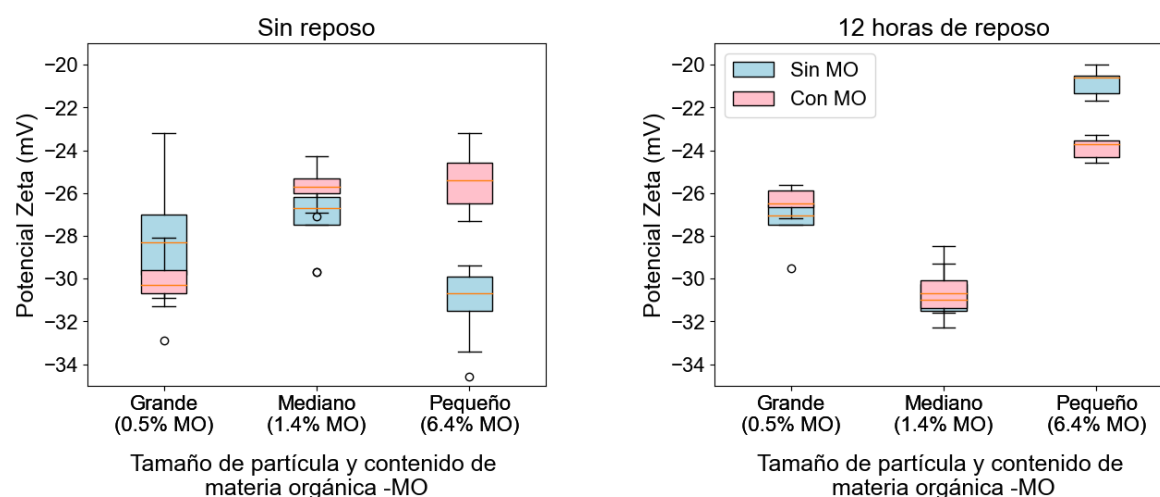
En la Tabla 2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de la caracterización SARA del crudo pesado y liviano. En el Apéndice A se encuentra consignado el reporte original emitido por el laboratorio. En la Figura 6 se presenta la curva de calibración en UV-Vis obtenida para el crudo liviano (a) y el crudo pesado (b).

Figura 5

Potencial Zeta de partículas.

a)

b)



Nota. a) Sin tiempo de reposo, b) Con 12 horas de reposo.

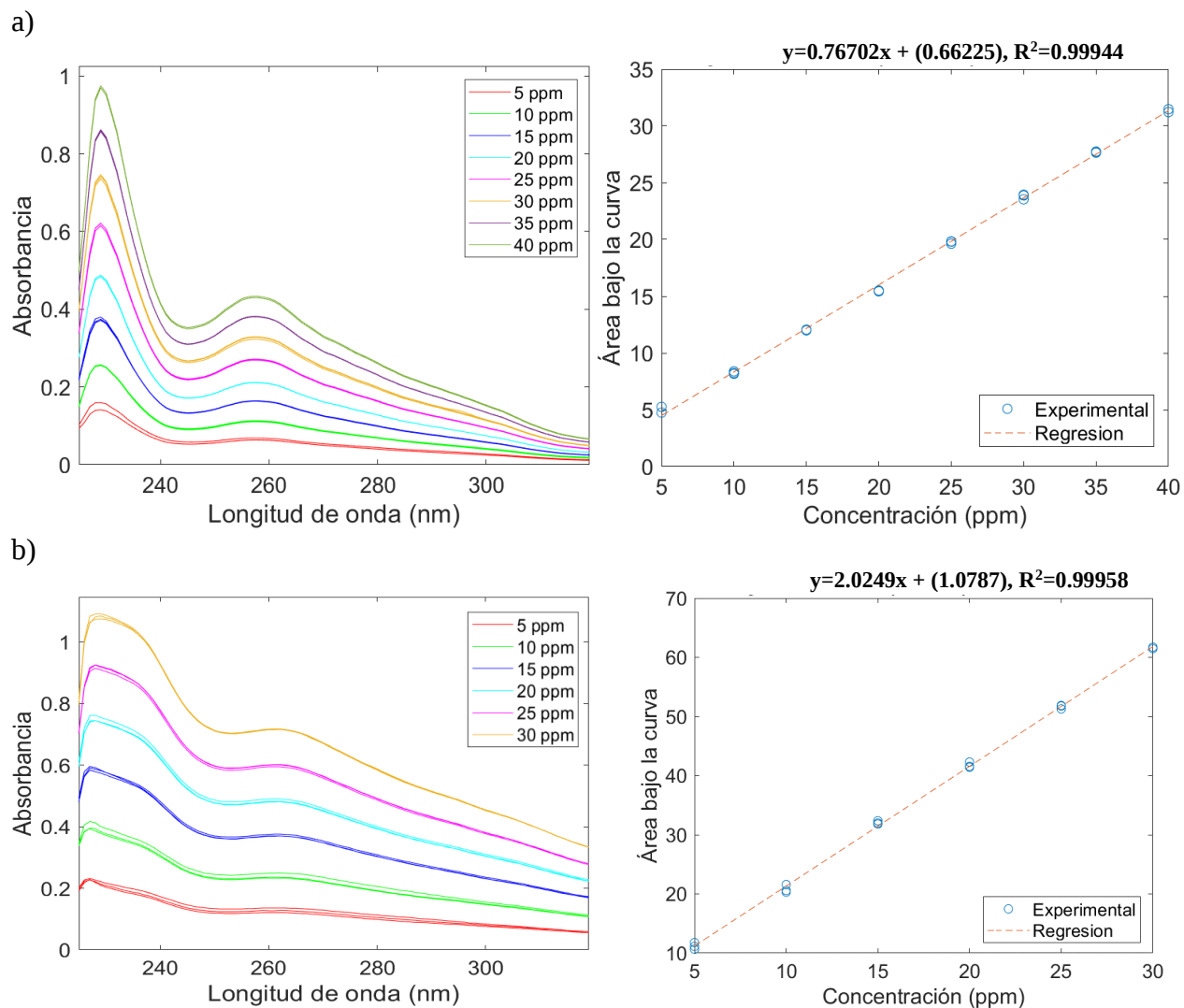
Tabla 2

Composición por fracciones de los crudos.

Crudo	Fracciones, % p/p				
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Volátiles
Liviano	58.2	20.2	8.2	3.0	10.4
Pesado	43.6	19.4	20.6	15.2	1.2

3.3.2. Interacción de crudo liviano, agua y partículas.

En todos los experimentos con crudo liviano el promedio de recuperación de crudo por extracción líquido-líquido con DCM, posterior a la mezcla en agua, fue de 91.47 ± 0.54 %, p/p. En todos los casos se debe tener en cuenta que en el tiempo 0 (antes de realizar la mezcla) el 100% del crudo se depositó en la superficie del agua (fracción A), por tanto, el contenido en la columna de agua (fracción B) y el fondo (fracción C) se considera de 0%. En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos para las pruebas blanco (sin partículas) y cada rango de tamaño de partícula de sedimentos en función del tiempo de mezcla (10, 240 y 480 min). Las barras de error en las gráficas representan un intervalo de confianza del 95%.

Figura 6*Curva de calibración en UV-Vis.*

Nota. a) crudo liviano, b) crudo pesado.

En ausencia de partículas (Figura 7a) desde los primeros minutos de mezcla se observó la disminución de la proporción de crudo liviano en la fracción A y su transferencia proporcional hacia la fracción B y C. En los primeros 10 minutos, el contenido de crudo flotante (fracción A) descendió hasta llegar a 80% aproximadamente y hasta el 64% aproximadamente a los 240 min. Sin embargo, luego de 480 minutos, la proporción flotante (fracción A) se incrementó de nuevo,

con un valor cercano (77% aproximadamente) al registrado inicialmente, mientras que el contenido en las fracciones B y C disminuyó.

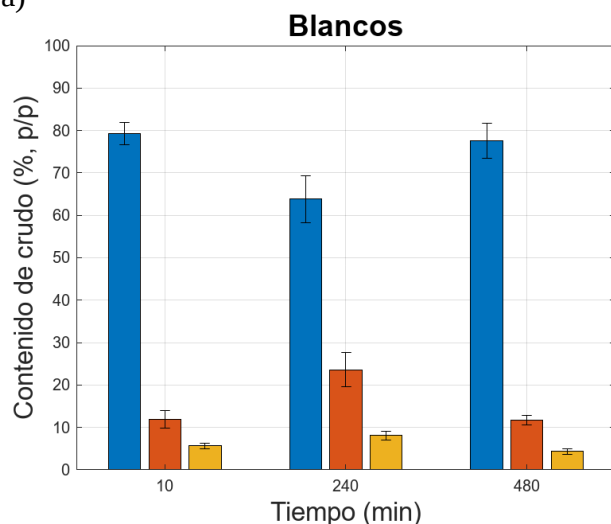
Los resultados de las pruebas con partículas (Figura 7b, 7c y 7d) permitieron evidenciar que estas afectaron negativamente la flotabilidad del crudo. Desde los primeros 10 minutos de mezcla la proporción de crudo flotante (fracción A) descendió, hasta valores entre el 40 y 60% en todos los casos, y simultáneamente se registró un aumento proporcional de crudo disperso (fracción B) y sedimentado (fracción C). A partir de los 240 minutos de mezcla, en todos los ensayos con partículas la mayor proporción de crudo (entre 54 y 63% aproximadamente) se precipitó al fondo del matraz (fracción C).

En los 480 minutos de agitación en las pruebas con partículas menores a 38 μm el contenido de crudo sedimentado disminuyó levemente y no se registró aumento evidente en el promedio de las otras dos fases. Sin embargo, el SE en la fase A y B aumentó con respecto al tiempo de agitación anterior, lo que sugiere una mayor dispersión de los datos registrados en este caso y por tanto una mayor inestabilidad en los patrones de distribución del crudo en la columna de agua. En las pruebas con las partículas de tamaño medio (125 - 250 μm) y grande (250 – 425 μm), la proporción de crudo sedimentado mantuvo la tendencia creciente hasta los 480 minutos de agitación y la mayor proporción de crudo sedimentado (73% aproximadamente) se alcanzó con las partículas de tamaño intermedio. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el análisis ANOVA para el tamaño de las partículas (Tabla 3), tanto en la fracción A como C, los valores de F y p indicaron que este factor tiene un efecto altamente significativo ($p < 0.001$) en el porcentaje de crudo. Sin embargo, para la fracción B no se evidenció que el tamaño de las partículas afecte el porcentaje de crudo, lo que sugiere que en esta fracción el tamaño de las partículas no es un factor importante.

Figura 7

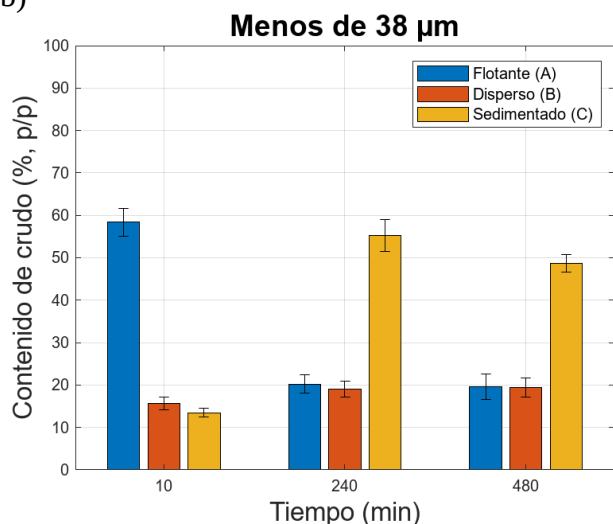
Distribución de crudo liviano en la columna de agua en pruebas con tiempo de mezcla de 10 a, 240 y 480 minutos, con y sin sedimentos.

a)



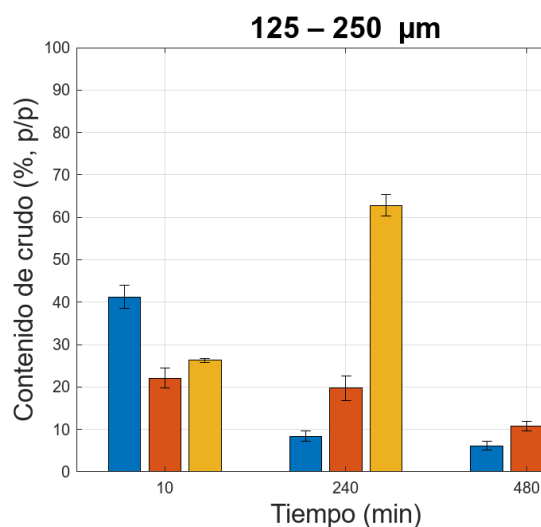
Tiempo (min)	10			240			480		
Fracción	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Crudo (% p/p)	79.28	11.93	5.63	63.8	23.61	8.06	77.49	11.70	4.35
SE (% p/p)	2.56	2.00	0.64	5.64	4.09	1.04	4.12	1.09	0.63

b)



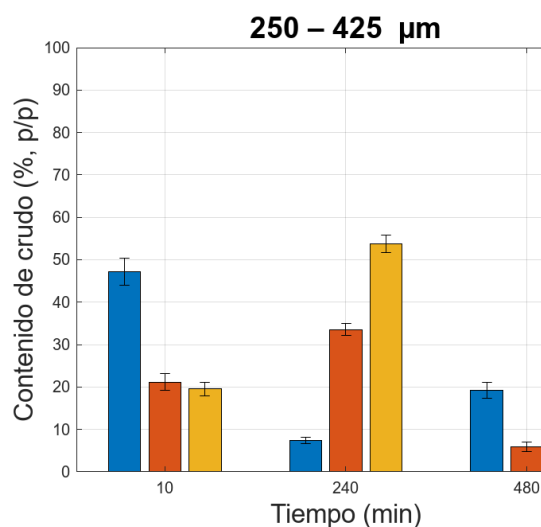
Tiempo (min)	10			240			480		
Fracción	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Crudo (% p/p)	58.38	15.69	13.45	20.23	19.01	55.29	19.57	19.39	48.63
SE (% p/p)	3.35	1.52	1.09	2.17	1.82	3.69	2.94	2.20	2.05

c)



Tiempo (min)	10			240			480		
Fracción	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Crudo (% p/p)	41.25	22.10	26.33	8.41	19.73	62.87	6.17	10.85	73.36
SE (% p/p)	2.77	2.41	0.47	1.28	2.93	2.59	1.06	1.12	3.17

d)



Tiempo (min)	10			240			480		
Fracción	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Crudo (% p/p)	47.19	21.15	19.5	7.32	33.57	53.76	19.21	5.87	66.47
SE (% p/p)	3.17	1.99	1.63	0.73	1.33	2.13	1.89	1.10	3.16

Nota. a) Blancos, b) Partículas menores a 38 μ m, c) 125 – 250 μ m y d) 250 – 425 μ m.

Tabla 3.

Resultados del ANOVA para el efecto del tamaño de las partículas en la cantidad de crudo liviano en la fracción A, B y C.

Fracción	Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F	p-valor
A	Tamaño partículas	3	24902	8301	30.05	2.07e-11
	Residuales	52	14365	276		
B	Tamaño partículas	3	81	27.04	0.363	0.78
	Residuales	53	3946	74.46		
C	Tamaño partículas	3	17961	5987	18.21	3.32e-8
	Residuales	52	17100	329		

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizaron pruebas post-hoc de Tukey (Tabla 4) para las fracciones A y C, para evidenciar los tamaños de partículas con mayor influencia en el porcentaje de crudo en cada caso. Para efectos prácticos, los rangos de tamaños de las partículas se presentan como referencia -R (sin partículas), pequeñas -P (menos de 38 μm), medianas -M (125 – 250 μm) y grandes -G (250 – 425 μm).

Tabla 4.

Comparaciones múltiples de Tukey para la variable tamaño de partículas con crudo liviano.

Fracción	Comparación	Diferencia de Medias	Límite Inferior	Límite Superior	p-valor
A	P – R	-41.556061	-58.54694	-24.565186	0.0000002
	M – R	-52.739333	-69.73021	-35.748458	0.0000000
	G – R	-49.025964	-65.16978	-32.882148	0.0000000
	M – P	-11.183272	-28.48593	6.119389	0.3261999
	G – P	-7.469903	-23.94154	9.001739	0.6273437
	G – M	3.713369	-12.75827	20.185011	0.9321126
C	P – R	33.874120	14.996357	52.75188	0.0000907
	M – R	46.810044	28.272449	65.34764	0.0000001
	G – R	41.829419	23.858324	59.80051	0.0000006
	M – P	12.935924	-5.601671	31.47352	0.2612745
	G – P	7.955299	-10.015796	25.92639	0.6452053
	G – M	-4.980626	-22.594051	12.63280	0.8760341

Como resultado se obtuvo que tanto en la fracción A como C se presentaron diferencias significativas en la cantidad de crudo en presencia de todos los tamaños de partículas, comparadas con los blancos (R), y no se encontraron diferencias significativas entre M y P, G y P, ni G y M.

En cuanto al efecto del tiempo de mezcla, los resultados de F y p-valor obtenidos mediante el ANOVA (Tabla 5) evidenciaron que en las tres fracciones (A, B y C), el tiempo de mezcla tuvo un efecto significativo en la distribución del crudo, con p-valores muy bajos (todos menores a 0.001) que indican que la diferencia en el tiempo de mezcla produce variaciones significativas en el porcentaje de crudo. El valor de F fue mayor en las fracciones B y C comparado con A, lo que sugiere que el tiempo de mezcla tuvo un efecto más pronunciado en las fracciones B y C en comparación con A.

Tabla 5.

Resultados del ANOVA para el efecto del tiempo de mezcla en el porcentaje de crudo liviano en la fracción A, B y C.

Fracción	Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F	p-valor
A	Tiempo de mezcla	2	10675	5338	9.894	0.000223
	Residuales	53	28592	539		
B	Tiempo de mezcla	2	1494	747.1	15.93	3.66e-6
	Residuales	54	2533	46.9		
C	Tiempo de mezcla	2	9142	4571	15.53	4.9e-6
	Residuales	53	15596	294		

Mediante las pruebas post-hoc de Tukey (Tabla 6), se evidenció que tanto en la Fracción A como la fracción C, las diferencias entre 240 – 10 y 480 - 10 son significativas, mientras que no hay cambios relevantes entre 480 y 240. Por su parte, en la Fracción B, todas las comparaciones

muestran diferencias significativas, sugiriendo un comportamiento diferenciado en cada intervalo de tiempo.

Tabla 6.

Comparaciones múltiples de Tukey para la variable tiempo de mezcla con crudo liviano.

Fracción	Comparación	Diferencia de Medias	Límite Inferior	Límite Superior	p-valor
A	240 – 10	-21.35	-36.56	-6.13	0.0024
	480 – 10	-28.58	-43.80	-13.37	0.00003
	480 – 240	-7.23	-22.02	7.55	0.5743
B	240 – 10	6.415979	1.060763	11.7711957	0.0151611
	480 – 10	-6.124552	-11.479768	-0.7693358	0.0213678
	480 – 240	-12.540531	-17.895748	-7.1853153	0.0000019
C	240 – 10	25.264791	11.65953	38.87005	0.0001184
	480 – 10	28.362239	14.94210	41.78238	0.0000140
	480 – 240	3.097448	-10.50781	16.70271	0.8474519

3.3.3. Interacción de crudo pesado, agua y partículas.

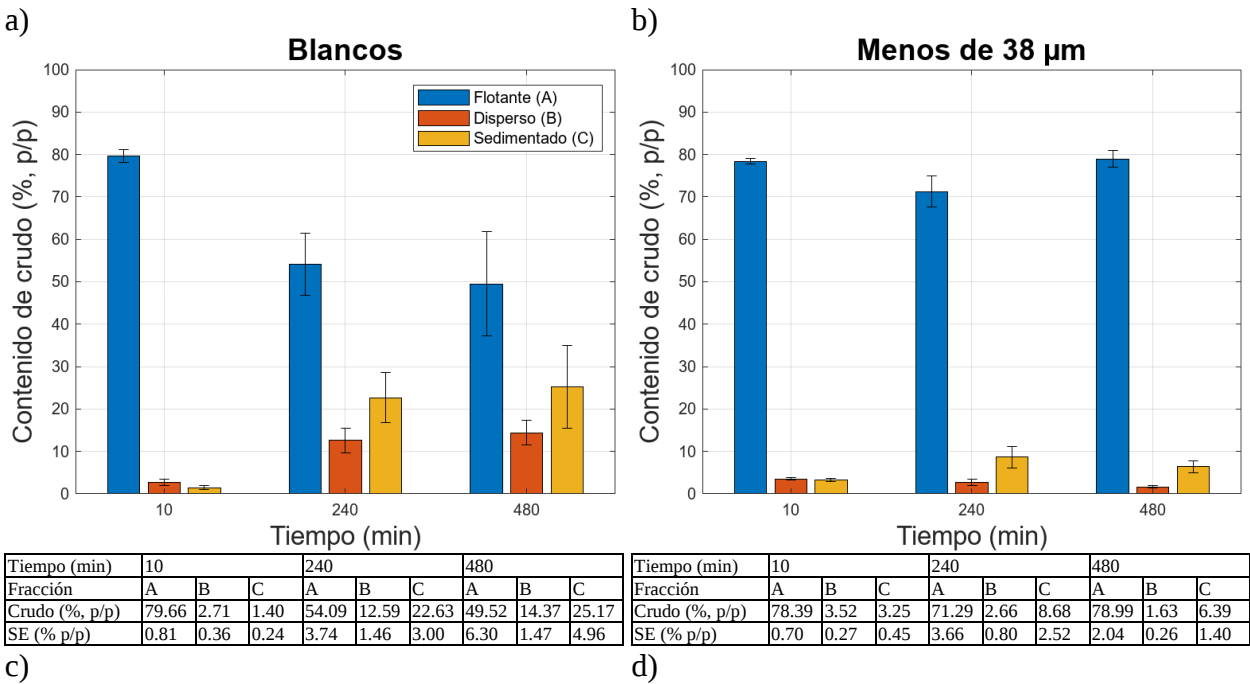
En todos los experimentos con crudo pesado el promedio de recuperación promedio de crudo por extracción líquido-líquido, posterior a la mezcla en agua, fue de 84.93 ± 0.72 % p/p. Igual que en el procedimiento con el crudo liviano, en todos los casos se debe tener en cuenta que en el tiempo 0 (antes de iniciar la mezcla en el agitador orbital) el 100 % del crudo se depositó en la superficie del agua (flotante - fase A), por tanto, el contenido en la columna de agua (disperso - fase B) y el sedimentado (fase C) se considera 0 %.

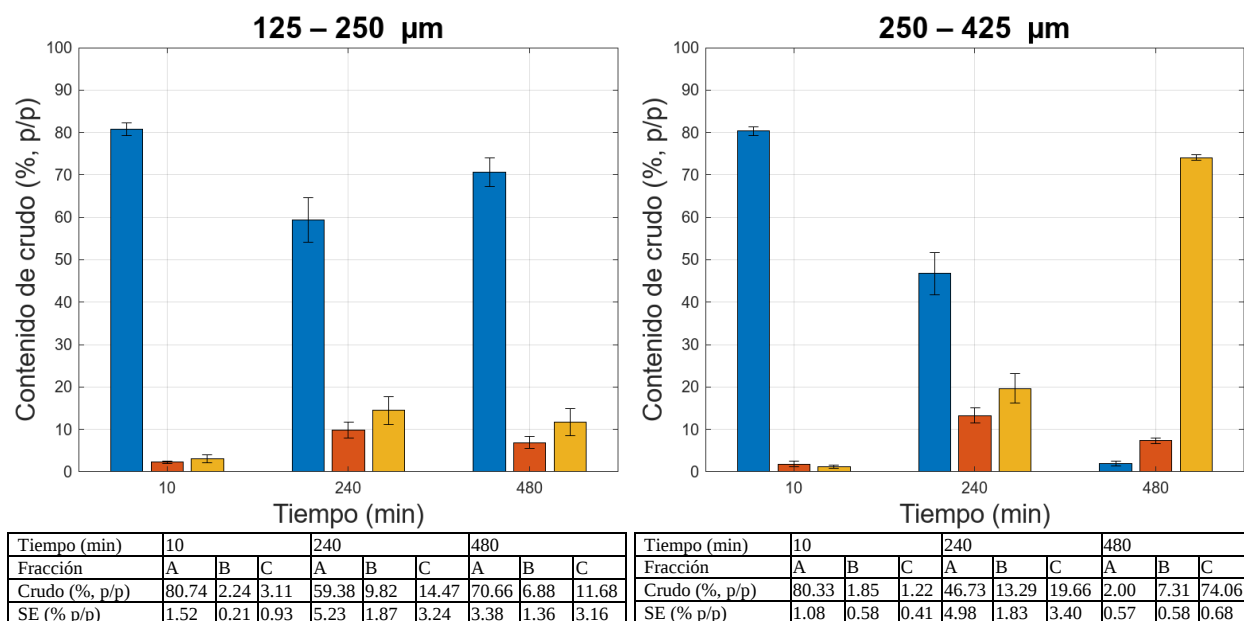
En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos con el crudo pesado para las pruebas blanco (sin partículas) y cada rango de tamaño de partículas de sedimentos en función del tiempo de mezcla (10, 240 y 480 min). Las barras de error en las gráficas representan un intervalo de confianza del 95%.

En las pruebas sin partículas (Figura 8a) se observó la disminución constante del crudo flotante (fracción A) desde los 10 minutos, hasta llegar al 50% aproximadamente en los 480 minutos de mezcla. Simultáneamente, se registró el aumento respectivo de crudo disperso (fracción B) y sedimentado (fracción C) hasta el 14% y 25% aproximadamente.

Figura 8.

Distribución de crudo pesado en la columna de agua en pruebas con tiempo de mezcla de 10, 240 y 480 minutos, con y sin sedimentos.





Nota. a) Blancos, b) Partículas menores a 38 µm, c) 125 – 250 µm y d) 250 – 425 µm.

En los experimentos con partículas pequeñas (Figura 8b) y medianas (Figura 8c), hasta los 240 minutos de mezcla se observó la disminución del crudo flotante (hasta llegar a 71 y 59% respectivamente) y el aumento del crudo disperso y sedimentado. Sin embargo, luego de 480 minutos de mezcla, el crudo flotante en los dos casos aumentó de nuevo hasta aproximadamente los valores registrados con 10 minutos de mezcla y el crudo disperso y sedimentado disminuyó.

En las pruebas con las partículas de mayor tamaño (Figura 8d) el descenso en la masa del crudo flotante fue proporcional y constante a través del aumento del tiempo de mezcla. Luego de 480 minutos de mezcla la mayor proporción de crudo se sedimentó (74% aproximadamente) y solo el 2% permaneció flotante.

Los resultados de F y p-valor obtenidos mediante el ANOVA para el tamaño de partículas (Tabla 7) evidenciaron que este factor tuvo un efecto significativo sobre el porcentaje de crudo que

en todas las fracciones (A, B y C); siendo más pronunciado en la fracción B, seguido por la fracción A, y finalmente en la fracción C.

Tabla 7.

Resultados del ANOVA para el efecto del tamaño de las partículas en la cantidad de crudo pesado en la fracción A.

Fracción	Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F	p-valor
A	Tamaño partículas	3	9844	3281	10.75	6.37e-6
	Residuales	52	21970	305	-	-
B	Tamaño partículas	3	564.1	188.05	13.02	6.72e-7
	Residuales	53	1054.7	14.45	-	-
C	Tamaño partículas	3	5225	1741.7	6.58	0.000541
	Residuales	52	1958	264.7	-	-

Los resultados de las pruebas post-hoc de Tukey (Tabla 8) evidenciaron en la fracción A, la mayor influencia correspondió a las partículas de mayor tamaño (G), con diferencias altamente significativas ($p < 0.001$) y significativas ($p < 0.05$) respecto a los blancos (R) y los otros dos tamaños. En la fracción B, las diferencias significativas se presentaron con las partículas de menor tamaño (P) respecto a los blancos (R) y las partículas de mayor tamaño (G). Finalmente, en la fracción C, la única diferencia significativa se presentó entre las partículas de mayor y menor tamaño (G – P).

Tabla 8.

Comparaciones múltiples de Tukey para la variable tamaño de partículas con crudo pesado.

Fracción	Comparación	Diferencia de Medias	Límite Inferior	Límite Superior	p-valor
A	P – R	10.99	-3.73	25.71	0.2112
	M – R	4.94	-9.78	19.66	0.8140
	G – R	-19.90	-34.82	-4.97	0.0043
	M – P	-6.05	-20.96	8.85	0.7098

B	G – P	-30.89	-46.00	-15.78	0.0000053
	G – M	-24.83	-39.95	-9.72	0.0003
	P – R	-7.31	-10.47	-4.15	0.0000003
	M – R	-3.56	-6.76	-0.36	0.0234
	G – R	-2.16	-5.41	1.09	0.3068
	M – P	3.75	0.55	6.95	0.0151
	G – P	5.15	1.90	8.40	0.00047
	G – M	1.40	-1.89	4.69	0.6781
C	P – R	-7.01	-20.54	6.52	0.5271
	M – R	-1.17	-15.29	12.94	0.9963
	G – R	15.29	1.59	29.00	0.0227
	M – P	5.83	-8.28	19.95	0.6988
	G – P	22.30	8.59	36.01	0.0003
	G – M	16.47	2.18	30.75	0.0174

En cuanto al efecto del tiempo de mezcla, los resultados de F y p-valor obtenidos mediante el ANOVA (Tabla 9) evidenciaron que este factor tiene efecto significativo en la distribución de crudo las tres fracciones (A, B y C).

Tabla 9.

Resultados del ANOVA para el efecto del tiempo de mezcla en el porcentaje de crudo pesado en la fracción A.

Fracción	Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F	p-valor
A	Tiempo de mezcla	2	8312	2770.7	9.226	3.06e-5
	Residuales	52	21622	300.3	-	-
B	Tiempo de mezcla	2	478.3	159.43	10.2	1.08e-5
	Residuales	53	1140.5	15.62	-	-
C	Tiempo de mezcla	2	6894	2297.9	9.514	2.26e5
	Residuales	52	17389	241.5	-	-

Mediante las pruebas post-hoc de Tukey (Tabla 10), se evidenció que en la Fracción A, el tiempo de mezcla tuvo un efecto significativo en las comparaciones entre 10 y 240 minutos, así como entre 10 y 480 minutos. En la Fracción B, el tiempo de mezcla afectó significativamente las comparaciones entre 10 y 240 minutos, y 10 y 480 minutos, mientras que no hay diferencias significativas entre los otros tiempos. Y finalmente, en la Fracción C, el tiempo de mezcla presentó un impacto significativo en las comparaciones entre 10 y 240 minutos, y 10 y 480 minutos.

Tabla 10.

Comparaciones múltiples de Tukey para la variable tiempo de mezcla con crudo pesado.

Fracción	Comparación	Diferencia de Medias	Límite Inferior	Límite Superior	p-valor
A	240 – 10	-21.35	-36.56	-6.13	0.0024
	480 – 10	-28.58	-43.80	-13.37	0.00003
	480 – 240	-7.23	-22.02	7.55	0.5743
B	240 - 10	6.76	3.34	10.17	0.00001
	480 - 10	4.57	1.20	7.94	0.0036
	480 - 240	-2.18	-5.60	1.23	0.3414
C	240 - 10	14.21	0.76	27.65	0.0343
	480 - 10	27.29	13.84	40.73	0.00001
	480 - 240	13.08	-0.18	26.34	0.0546

3.4. Discusión.

3.4.1. Efecto del tiempo de mezcla en ausencia de partículas.

En las pruebas sin partículas con los dos crudos, la disminución de crudo flotante y el aumento del disperso y sedimentado desde los primeros 10 minutos de mezcla, sugiere que la energía en el sistema fue suficiente para exceder la tensión interfacial y las fuerzas viscosas en ambos casos, ocasionando el rompimiento de la capa de crudo inicial en unidades de menor tamaño

y su traslado hacia la columna de agua. Sin embargo, el aumento de crudo liviano en la superficie con un tiempo de mezcla mayor a los 240 minutos sugiere que la emulsión formada inicialmente fue inestable, por lo que las gotas del crudo liviano coalescieron y emergieron de nuevo a la superficie.

Por el contrario, en el caso del crudo pesado la disminución constante del crudo flotante puede haber estado influenciada principalmente por su mayor contenido de resinas y asfaltenos, ya que estos compuestos polares propician el atrapamiento de gotas de agua en la masa de crudo (Hook et al., 2016), las cuales son más densas y se precipitan más fácilmente (Fingas, 2021). Adicionalmente, luego del rompimiento de la mancha de crudo por acción de la energía hidráulica, las resinas y asfaltenos pueden actuar como agentes interfacialmente activos, favoreciendo la estabilidad de una emulsión crudo en agua -o/w (Gong et al., 2014) y la precipitación de parte de este, dado que son moléculas más densas (Bryan M. Hedgpeth et al., 2021).

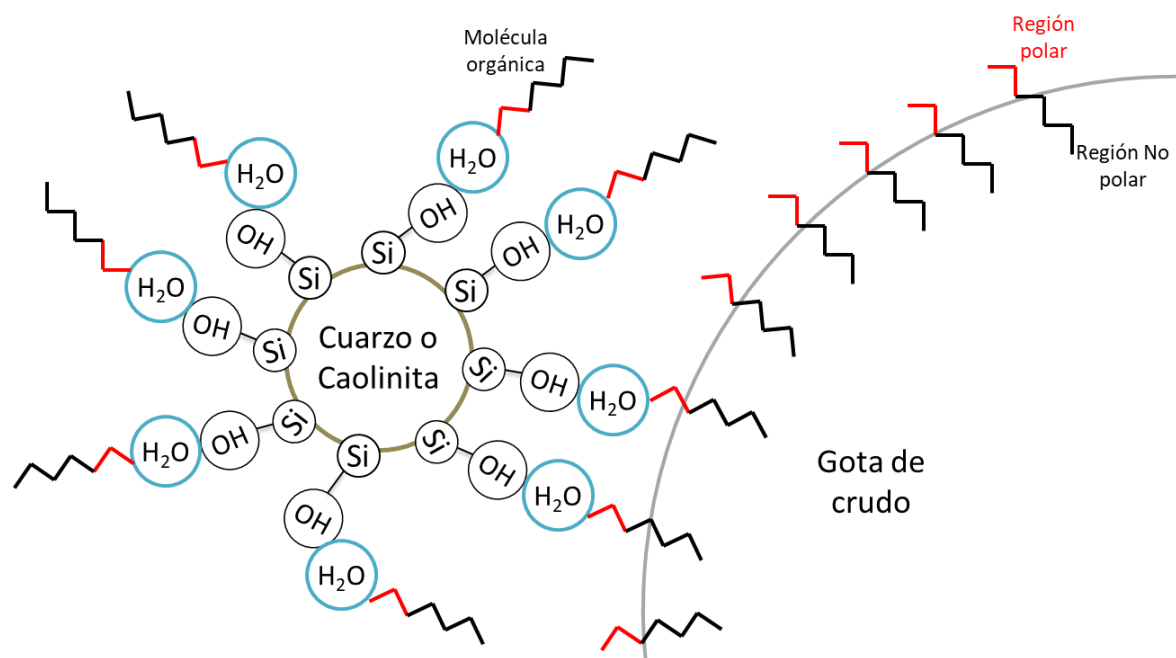
3.4.2. Efecto de la variación del tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas.

En las pruebas con partículas, el comportamiento de los dos crudos en el agua cambió con el tiempo de mezcla, lo que sugiere que las características de las partículas habrían facilitado la formación de los OPAs en ambos casos. Se debe considerar que las partículas usadas en los experimentos están compuestas principalmente por cuarzo y caolinita, los cuales cuentan con una capa superficial de óxido de silicio (SiO_2) que en contacto con el agua es hidratado para formar silanoles $-\text{SiOH}$ (Strawn, 2021). Los silanoles tienen la capacidad de adsorber moléculas de agua, las cuales a su vez se unen mediante puentes de hidrógeno a las regiones polares de moléculas orgánicas en el medio, dejando expuesta la región no polar de la fase orgánica, para luego formar

una capa hidrófoba discontinua que favorece la unión con otras gotas de aceite (Stoffyn-Egli & Lee, 2002), tal como se muestra en la Figura 9.

Figura 9.

Interacción de partículas y gotas de crudo.



Esta tendencia fue confirmada con los resultados obtenidos de la medición de Potencial Zeta de las partículas usadas en este estudio, ya que la carga superficial negativa de las partículas en el medio acuoso propiciaría la formación de puentes de hidrógeno con los compuestos polares de carga positiva (nitrógeno, azufre y oxígeno) presentes en las resinas y asfaltenos (Yu et al., 2019). Adicionalmente, el cuarzo posee estructuras protonadas no polares en su superficie que le permiten interactuar con los hidrocarburos no polares, incluso en agua con baja salinidad (Loh & Yim, 2016), lo que permite una interacción con todas las especies de hidrocarburos presentes en el medio acuoso.

3.4.2.1. Crudo liviano. En las pruebas con crudo liviano y partículas, la disminución de la masa de crudo flotante y el aumento del crudo disperso y sedimentado hasta los 240 minutos de mezcla con todos los tamaños de partícula sugiere la formación de OPAs y que el aporte en peso de las partículas acelera la transferencia del crudo hacia la columna de agua y el fondo. Sin embargo, entre los 240 y 480 minutos de mezcla, con las partículas de menor tamaño, la masa de crudo disminuyó nuevamente, lo que sugiere que parte de ella volvió a la fracción dispersa y/o flotante. Esto podría deberse a una baja estabilidad de las emulsiones en presencia de partículas pequeñas, ya que, según (Low et al., 2020) los movimientos brownianos afectan la distribución de las partículas en la interfaz líquido-líquido.

Adicionalmente, el registro de una mayor tasa de transferencia de crudo liviano hacia la columna de agua con las partículas intermedias sugiere que su efecto no es directamente proporcional al tamaño de las partículas. En este sentido, se debe considerar que en el estudio de los agregados crudo – partículas se ha reportado que las partículas de menor tamaño tienen una cinética de adsorción más rápida, y por tanto una mayor eficiencia en el empaquetamiento de la interfase líquido-líquido (Low et al., 2020). Debido a esto, es posible que, comparado con las partículas de mayor tamaño, en las pruebas con partículas de tamaño intermedio una mayor cantidad de estas se hayan adherido al crudo para formar los OPAs, aumentando su masa más rápidamente y, por tanto, la velocidad de precipitación. También es posible que las OPAs formadas con las partículas de mayor tamaño se disgregaran, como lo registraron Yu et al. (2019) y (Liu et al., 2023) en sus experimentos, dando lugar a al resurgimiento de crudo a la superficie del agua.

Finalmente, se debe tener en cuenta que los resultados del análisis de varianza mediante ANOVA sugieren que con crudo liviano el tamaño de las partículas tiene una influencia significativa en el porcentaje de crudo en las fracciones A y C, pero no la fracción B. Por el contrario, el tiempo de mezcla tiene un efecto significativo en el contenido de crudo de todas las fracciones de la columna de agua (A, B y C). Aunque las mayores variaciones en A y C se presentaron entre los 240 y 480 minutos de mezcla, las variaciones de crudo en la fracción B fueron más dinámicas durante todos los tiempos de mezcla, lo que sugiere que el tiempo de mezcla tendría una mayor influencia que el tamaño de las partículas en sí.

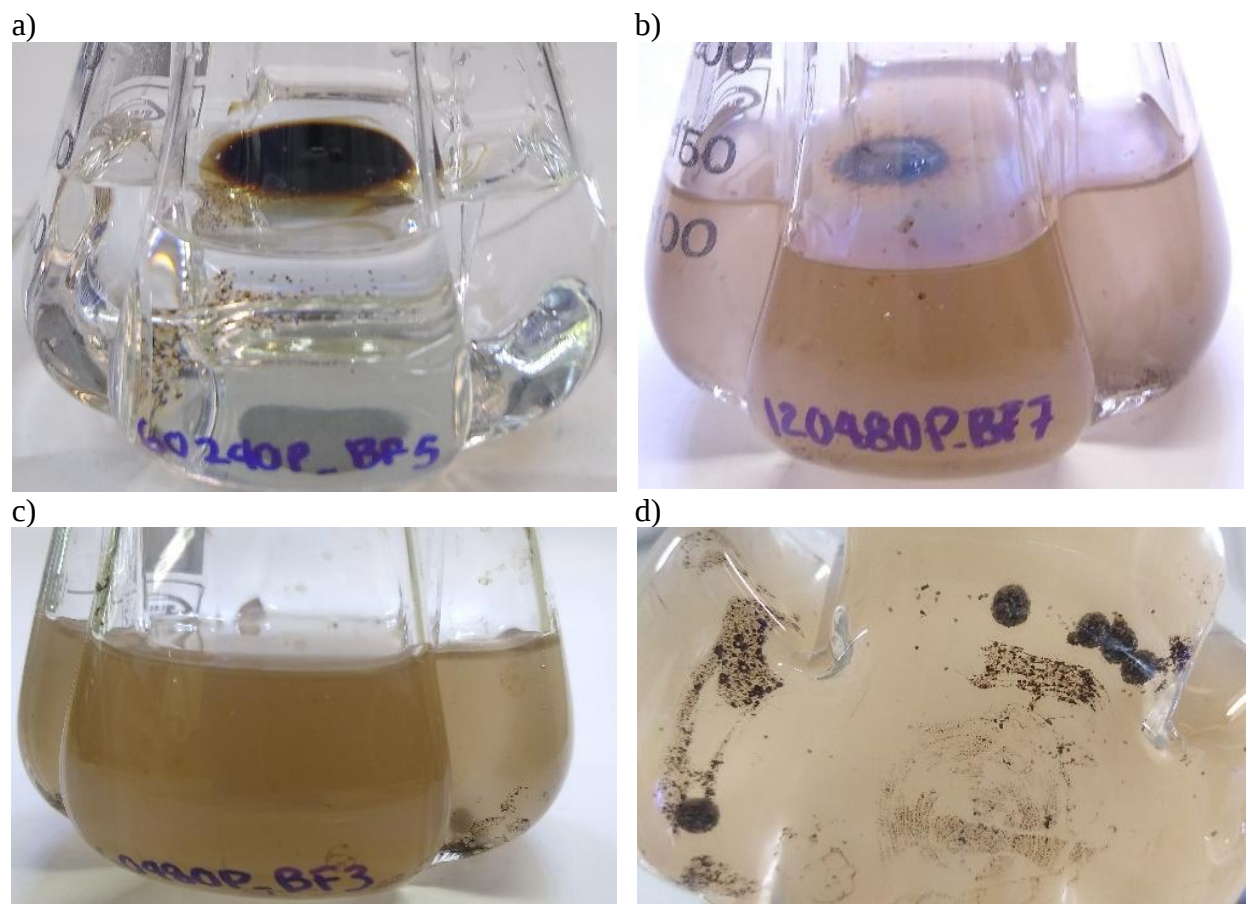
3.4.2.2. Crudo pesado. En las pruebas de interacción del crudo pesado con las partículas de menor tamaño e intermedias, la mayor parte del crudo permaneció flotante, independientemente del tiempo de interacción. Teniendo en cuenta que la cinética de adsorción es inversamente proporcional al tamaño de las partículas (Low et al., 2020) y la mayor presencia de resinas y asfaltenos, con grupos funcionales polares en este crudo, afines a las partículas usadas, es posible que el proceso de adhesión de las partículas pequeñas e intermedias se haya dado antes del rompimiento de la mancha, por tanto, una mayor masa de crudo permaneció unida y el aporte másico de las partículas no fue suficiente para vencer las fuerzas de flotación, como se evidenció a nivel macroscópico (Figura 10b).

Por el contrario, la menor cinética de adsorción de las partículas de mayor tamaño habría dado lugar a que primero se fragmentara la mancha de crudo por acción de la energía hidráulica y

luego estas se adhirieron a la superficie de las gotas de crudo, aportando la masa suficiente para su precipitación (Figura 10c y 10d).

Figura 10.

Interacción de crudo pesado y partículas.



Nota. a) Crudo y partículas de mayor tamaño antes de la mezcla. b) Resultado de la mezcla con partículas intermedias de 125 – 250 μm (tamiz 120) durante 480 minutos. c) Vista lateral luego de mezcla con partículas de mayor tamaño (250-425 μm) durante 480 minutos. d) Vista de OPAs sedimentados luego de mezcla con partículas de mayor tamaño (250-425 μm) durante 480 minutos.

En este caso, el análisis de varianza ANOVA evidenció que el tamaño de las partículas influenció significativamente el contenido de crudo en todas las fracciones (A, B y C). Sin embargo, el tiempo de mezcla fue un factor más significativo para las fracciones A y C, ya que presentaron patrones más claros de cambio a lo con todos los tiempos, mientras que en la fracción B los cambios tendieron a ser más estables entre tiempos consecutivos.

3.4.3. Implicaciones ambientales de los resultados evidenciados en el estudio.

Generalmente las respuestas a los derrames de petróleo se centran en la fracción flotante en la superficie porque no es posible monitorear la columna de agua mediante observación directa o técnicas de detección remota (Li et al., 2022). Sin embargo, este estudio demuestra que la presencia de sólidos suspendidos en agua dulce puede acelerar la transferencia de un derrame de crudo desde la superficie de un ecosistema lótico (agua dulce en constante movimiento) hacia la columna de agua, llegando a sedimentarse hasta un 73% p/p de crudo liviano y 74% p/p del crudo pesado respectivamente, en los 480 minutos (8 horas) posteriores a la ocurrencia del incidente.

Según Fitzpatrick et al. (2015), las implicaciones ecológicas de las OPAs dependen de dónde se ubican en la columna de agua. Por ejemplo, Fitzpatrick et al. (2015) concluyeron que la rápida formación de OPAs en el río Desaguadero (Bolivia) redujo el impacto ambiental del derrame de un crudo liviano porque el proceso promovió la dispersión, dilución y biodegradación natural del crudo. No obstante, Gustitus & Clement (2017) señalaron que, si un crudo liviano se precipita demasiado rápido, se pierde la oportunidad de evaporación y fotodegradación de compuestos tóxicos como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, y de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) más livianos. Dicho escenario implica un riesgo a largo plazo para los organismos acuáticos, ya que los HAP sedimentados pueden persistir más que en la superficie W. Li et al., (2022) e

incluso una baja concentración de estos puede afectar a la meiofauna y comunidad microbiana (Amir-Heidari et al., 2019). Adicionalmente, independiente del tipo de hidrocarburo, su degradación es más rápida en la superficie de agua que en el fondo (W. Li et al., 2022).

Finalmente, se debe tener en cuenta que la granulometría y concentración de los sedimentos en los ríos varía en función de la energía en el sistema, que depende a su vez de la temporada climática (Basile, 2018) y que esta depende de las variaciones en las condiciones de flujo a través de las diferentes temporadas climáticas. En este estudio se evidencia que el comportamiento del crudo en agua dulce en presencia de partículas varía con el tamaño de grano de estas; por tal motivo, el comportamiento de un derrame de crudo en un río podría variar considerablemente en función de la temporada climática en la que ocurra. En el escenario de derrame de un crudo pesado en un río, en épocas de mayor caudal, el agua puede transportar más sedimentos de gran tamaño, los cuales podrían propiciar una mayor transferencia másica de crudo pesado hacia la columna de agua y el fondo. Por el contrario, en épocas de menor caudal, el sistema transportaría una mayor concentración de partículas de menor tamaño y estas contribuirían a mantener el crudo pesado sobre la lámina de agua. En el caso de un derrame de crudo liviano, el transporte de partículas de mayor tamaño en épocas de mayor caudal propiciaría un hundimiento más acelerado del crudo, mientras que, en épocas de bajo caudal la mayor concentración de partículas pequeñas propiciaría una dispersión y sedimentación del crudo más lenta.

3.5. Conclusiones

La presencia de partículas de sedimentos en agua dulce modifica la distribución másica del crudo en la columna de agua. La magnitud de este efecto depende del tipo de crudo, el tamaño de las partículas y el tiempo de mezcla.

Las características del crudo influye en la magnitud del efecto que ejercen el tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas en su distribución másica en la columna de agua. Con crudo liviano, el tiempo de mezcla tuvo un efecto más significativo, mientras que con crudo pesado, la variación del tamaño de las partículas fue el factor más determinante.

Este estudio aporta evidencia sobre el impacto de los sedimentos en la distribución másica del crudo en agua dulce y la necesidad de realizar más estudios experimentales específicos, puesto que ha sido menos estudiado que en condiciones de agua salada.

4. Análisis del efecto de la presencia de partículas en la dispersión de clases de hidrocarburos en el agua.

4.1. Estado del arte.

Los efectos de los derrames de hidrocarburos en el agua dependen en gran medida de su composición (Amir-Heidari et al., 2019; Gustitus & Clement, 2017; W. Li et al., 2022). Por tal motivo, además de la distribución másica del derrame de crudo es importante evaluar el destino de los diferentes tipos de hidrocarburos en la columna de agua. En este sentido, la aplicación de técnicas analíticas como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés) y la Espectrometría de Masas de Resonancia Ion-ciclotrón con Transformada de Fourier (FT-ICR MS por sus siglas en inglés) resultan muy útiles, puesto que a través de ellas es posible obtener información de la composición molecular de la materia.

La espectroscopía infrarroja mide la transición entre niveles de energía vibracional molecular, debido a la absorción de la radiación IR media ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Las bandas vibracionales en el espectro IR se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter

polar o polarizabilidad) y la forma de banda (entorno de los enlaces). Dado que las frecuencias de las vibraciones moleculares dependen de la masa de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de los enlaces químicos, los espectros IR proporcionan información de la estructura molecular, dinámica y entorno. Algunos grupos funcionales presentan vibraciones características donde solo se desplazan átomos de dicho grupo, siendo estas vibraciones casi invariables independientemente de la molécula en la que se encuentren. Gracias a esto, el espectro vibracional puede dividirse en regiones típicas (Figura 11) con base en las cuales es posible inferir la estructura molecular del compuesto sometido a análisis mediante IR (Larkin, 2017), o la presencia de ciertos grupos funcionales en el caso de mezclas complejas como el crudo.

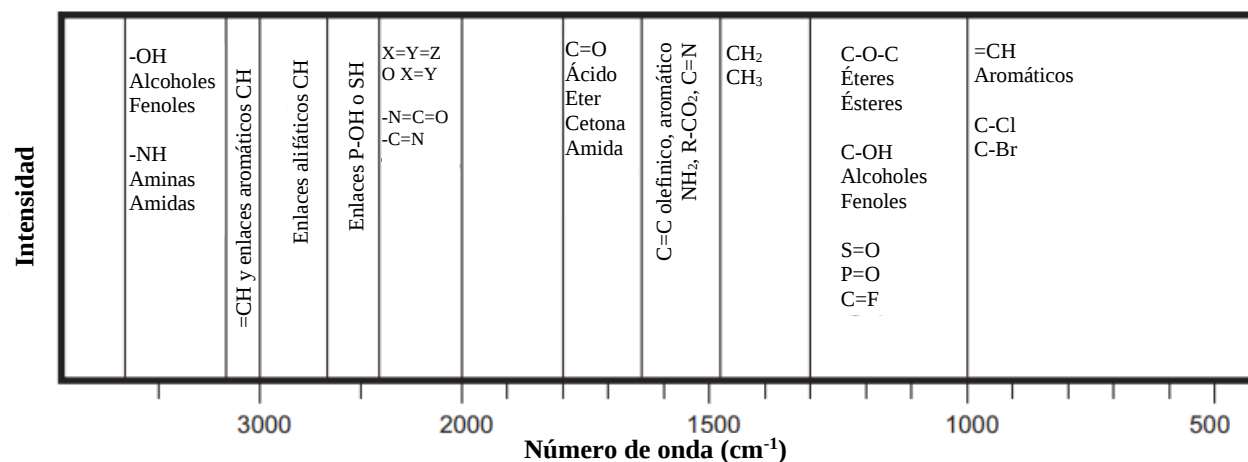
Dado que los crudos son una mezcla muy compleja de hidrocarburos, mediante el análisis con espectroscopia FT-IR por sí sola no es posible establecer la estructura molecular precisa de sus componentes. No obstante, a partir de los espectros es posible establecer la presencia de ciertos grupos funcionales y mediante el tratamiento de datos llegar a establecer similitudes o diferencias en la composición de las muestras analizadas. En este sentido, la aplicación de métodos estadísticos como el análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) puede facilitar la interpretación de los resultados.

El PCA es un método de análisis multivariable de carácter descriptivo (Guisande et al., 2006) usado comúnmente en casos donde las observaciones experimentales se encuentran descritas por un gran número de variables cuantitativas dependientes entre sí y no es posible la representación gráfica o resulta difícil establecer patrones de comportamiento (Mishra et al., 2017). De forma general, el PCA implica la proyección lineal de las variables originales en un número menor de nuevas variables ortogonales entre sí, denominadas Componentes Principales (Kurita, 2021). Aunque estas nuevas variables no están correlacionadas entre sí, describen las características

principales de las observaciones puesto que conservan la mayor parte de la varianza de los datos originales (Mishra et al., 2017).

Figura 11.

Regiones del espectro vibracional fundamental con algunas frecuencias de grupo características.



Nota. Adaptado de (Larkin, 2017).

En cuanto a la Espectrometría de Masas de Ultra-alta Resolución (UHR-MS por sus siglas en inglés) esta técnica se ha posicionado más recientemente como una de las mejores opciones para caracterizar los componentes individuales de los crudos sin necesidad de separar previamente sus fracciones (Prince & Walters, 2022). Dentro de estas técnicas, la Espectrometría de Masas de Resonancia Ion-ciclotrón con Transformada de Fourier (FT-ICR MS por sus siglas en inglés) se ha destacado como la más ampliamente usada, ya que ofrece la mayor resolución y precisión en los datos obtenidos (Santos et al., 2018).

En términos generales, en la espectrometría FT-ICR MS se induce la ionización de los componentes de las muestras y su movimiento en orbitas dentro de una celda ciclotrónica. Las frecuencias de rotación de los iones dentro de la celda ciclotrónica se cuantifican y usan para establecer la relación masa-carga (m/z) de cada uno de los componentes de la muestra (Acter et al.,

2023). En el análisis de mezclas orgánicas complejas como el petróleo, mediante esta técnica se obtienen espectros a partir de los cuales es posible deducir gran cantidad de fórmulas moleculares que permiten extraer información estructural como los heteroátomos presentes, el número de dobles enlaces y anillos en las moléculas (double bond equivalent -DBE) y número de carbonos e hidrógenos (Radović et al., 2020).

Existen varias técnicas de ionización que se pueden acoplar a la espectrometría FT-ICR MS, como Ionización por Electrospray (ESI), Fotoionización a Presión Atmosférica (APPI), Ionización Química a Presión Atmosférica (APCI), Ionización por Desorción Láser (LDI) y Ionización Láser a Presión Atmosférica (APLI). Sin embargo, cada una de estas técnicas tiene limitantes en el tipo de moléculas que pueden ionizar, lo que impide que alguna de ellas pueda ionizar simultáneamente todos los compuestos presentes en el crudo (Cho et al., 2015). Por ejemplo, mientras ESI es más adecuada para la ionización de moléculas polares, APCI lo es para la ionización de moléculas menos polares; no obstante, se ha reportado que mediante APPI es posible ionizar moléculas poco susceptibles de ser ionizadas con ESI o APCI (Marchi et al., 2009) lo que permite tener un rango más amplio para el análisis de los compuestos del petróleo (Cho et al., 2015).

APPI es considerada una técnica de ionización suave y se basa en la interacción de fotones producidos por una lámpara UV con los vapores obtenidos de la nebulización de la muestra objeto de estudio (Marchi et al., 2009). Además de abarcar un rango más amplio de la ionización, facilita la detección de compuestos aromáticos y aquellos que contienen azufre, ya que estos tienen una buena capacidad para absorber luz UV (Cho et al., 2015).

El uso de técnicas como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y técnicas de Espectrometría de Masas de Ultra-alta Resolución (UHR-MS) en derrames de

hidrocarburos se ha concentrado especialmente en el análisis de la huella química (chemical fingerprinting) de los hidrocarburos en procesos de investigación forense ambiental (Asemani et al., 2020; Mitkidou et al., 2022) con el fin de establecer el origen del producto vertido y los responsables del incidente (Bayona et al., 2015; Wang & Stout, 2010). La espectrometría FT-ICR MS, por ejemplo, ha sido usada más frecuentemente durante la última década para la caracterización de residuos de los derrames de hidrocarburos que no pueden ser analizados mediante herramientas comunes en la investigación forense como la cromatografía de gases (Radović et al., 2020).

Más recientemente la espectrometría FT-ICR MS ha sido usada para evaluar la transformación de los hidrocarburos en el ambiente y su destino. Heshka et al. (2022) y Ajaero et al. (2024) usaron un tanque de olas para evaluar a nivel de meso escala cambios en la composición de crudo vertido en agua dulce, expuesto por hasta 56 días a diferentes temperaturas (15 y 24 °C). En ambos casos se incluyeron sedimentos naturales en el tanque experimental con agua dulce y las muestras de agua y crudo durante las pruebas fueron colectadas a la mitad de la columna de agua, puesto que en pruebas propias realizadas anteriormente no encontraron diferencias en el número de carbonos de muestras tomadas a diferentes profundidades en el tanque. Sin embargo, mientras que Heshka et al. (2022) usaron únicamente ESI Orbitrap MS como método de caracterización, Ajaero et al. (2024) usaron además APPI (+) FT-ICR-MS, con el fin de obtener un mayor rango de análisis. En ambos casos se evidenció el incremento de compuestos oxigenados proporcional al aumento del tiempo transcurrido luego del vertido y fue atribuido a la oxigenación constante del sistema; no obstante, en los experimentos donde se usó además APPI (+) FT-ICR-MS (Heshka et al., 2022) se evidenció además el aumento de moléculas con óxidos de azufre SO_x .

A pesar del creciente interés de la comunidad científica en evaluar el destino y composición de los hidrocarburos en el agua posterior a los derrames en cuerpos de agua, los estudios aún son muy limitados. Por tal motivo, en este capítulo se presenta el análisis del efecto de la interacción de crudo y partículas de sedimentos en la distribución de clase de hidrocarburos en el agua, a partir de la caracterización con Espectroscopia FT-IR y espectrometría FT-ICR MS de las muestras de crudo de las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) obtenidas durante la experimentación mediante matraces con deflectores descrita en el capítulo 2.

4.2. Metodología.

4.2.1. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

Los 360 extractos de crudo en diclorometano obtenidos durante las pruebas de interacción crudo-partículas en agua (capítulo 2) fueron analizadas utilizando un Espectrómetro Infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR -Thermo Scientific, en el Laboratorio de Espectroscopía (LE) en el Parque Tecnológico Guatiguará -UIS, siguiendo el protocolo descrito a continuación.

Antes de a cada medición, se configuró el equipo para establecer una línea base respecto a las condiciones ambientales. Posteriormente se depositaron gotas de la muestra directamente sobre la ventana transmisora del equipo hasta cubrirla completamente y se dejó expuesta a condiciones ambiente durante 15 – 30 segundos, para eliminar el diclorometano por volatilización y obtener una película informe del crudo. Con cada muestra, el equipo se configuró para realizar 64 escaneos, con un rango de adquisición de datos de 4000 a 400 cm^{-1} y velocidad de espejo del interferómetro de $0,4747\text{ cm/s}$, obteniendo lecturas de transmitancia en 7468 longitudes de onda.

Con los datos obtenidos mediante los espectros IR se llevó a cabo un PCA para evidenciar similitudes o diferencias en las características de las fracciones de crudo flotante (A), disperso (B) o sedimentado (C), en función de la variación de tiempo de mezcla (10, 240 y 480 min) y tamaño de grano de las partículas usadas (sin partículas, $<38\ \mu\text{m}$, $125 - 250\ \mu\text{m}$ y $250 - 425\ \mu\text{m}$). Para esto, se implementó el módulo “decomposition.PCA” de la librería de código abierto Scikit-learn en Python, tomando como “observación” los espectros IR obtenidos para cada fracción (A, B y C) y como “variables” las 7468 longitudes de onda para las que se obtuvieron valores de transmitancia entre los 4000 y $400\ \text{cm}^{-1}$.

Como resultado del PCA se obtuvieron dos tipos de información, los “PCA scores” que corresponden a las proyecciones de los datos en las nuevas variables o componentes principales – PC y los “PCA loadings” que representan el peso que tiene cada variable original en las características de las muestras.

4.2.2. Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS)

Teniendo en cuenta que en el capítulo 2 se evidenció que los mayores cambios en la distribución de masa de ambos tipos de crudo (liviano y pesado) en el agua se produjeron con partículas de mayor tamaño ($250 - 425\ \mu\text{m}$), para el análisis mediante FT-ICR MS se utilizaron las muestras de crudo en diclorometano obtenidas de cada una de las fracciones (flotante, dispersa y sedimentada) en las pruebas realizadas con dichas partículas y tiempos de agitación de 10 y 480 minutos.

El análisis de las muestras fue realizado en el laboratorio Barrow Group del Departamento de Química de la Universidad de Warwick (Reino Unido). En la preparación de estas muestras para

el análisis mediante FT-ICR, inicialmente se dejó secar a temperatura ambiente aproximadamente 1mL de cada una y se re-disolvieron en 1mL de (0.5:0.5 v:v) metanol/tolueno grado de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Sigma-Aldrich, Gillingham, Reino Unido). Como calibrante externo se utilizó trifluoroacetato de sodio (Na-TFA, Sigma-Aldrich, Gillingham, Reino Unido) el cual se preparó a 0.05 mg/ml en metanol/tolueno (0.7:0.3 v:v).

Para la caracterización de las muestras se acopló una fuente de iones APPI LC-II a un espectrómetro de masas FTICR solariX xR de 15 T (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Alemania). Las muestras se ionizaron en modo de iones positivos mediante una lámpara de criptón con emisión de fotones a 10,6 eV. Las muestras se infundieron a un caudal de 800 μ L/h y se nebulizaron utilizando nitrógeno con un caudal de gas de 2.0 bar y 350 °C. Los iones se detectaron en modo de magnitud de banda ancha con un rango de masas de m/z 115-3000. Cada espectro se adquirió acumulando 200 barridos de señales transitorias en el dominio temporal en conjuntos de datos de 4 MB. El poder de resolución medido en m/z 400 fue de 358.000. La calibración externa se realizó utilizando una serie de trifluoroacetato de sodio (Na-TFA) en modo positivo.

Los datos se calibraron internamente en DataAnalysis 5.3 (Bruker Daltonik, GmbH, Bremen, Alemania) utilizando una lista de calibración con abundantes compuestos alquilados homólogos correspondientes a iones moleculares que contienen 4 y 3 átomos de oxígeno (O_4 y O_3 respectivamente). Las muestras se asignaron utilizando Composer 1.5.6 (Sierra Analytics, CA, EE.UU.) con las siguientes restricciones moleculares. Átomos de carbono 4 - 100 (C_{4-100}), átomos de hidrógeno 4 -300 (H_{3-300}), átomos de oxígeno 0 - 20 (O_{0-20}), átomos de nitrógeno 0 - 3 (N_{0-3}) y átomos de azufre 0 - 2 (S_{0-2}). Los iones de electrones pares ("[H]") e impares se asignaron con un máximo de 1 ppm. Los equivalentes de doble enlace ($DBE < 40$) se calculan según la Ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1. } DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

Donde c , h y n son el número de átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, respectivamente. La visualización de los datos se realizó utilizando las librerías de código abierto Matplotlib y Scipy en Python.

4.3. Resultados.

4.3.1. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

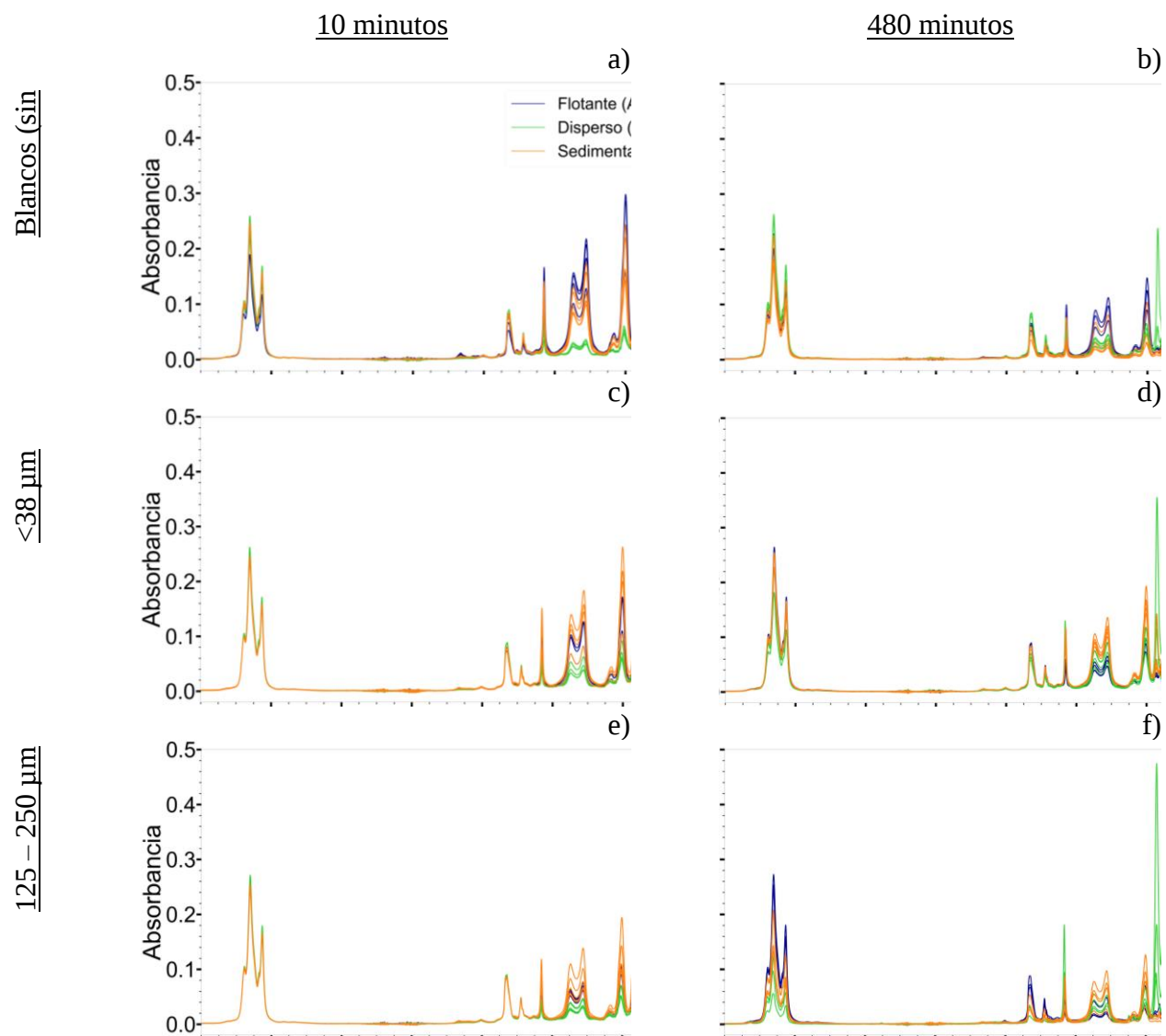
En la Figura 12 y Figura 13 se presentan los espectros IR obtenidos para la fracción flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) en los experimentos con 10 y 480 minutos de mezcla, con el crudo liviano y pesado, respectivamente.

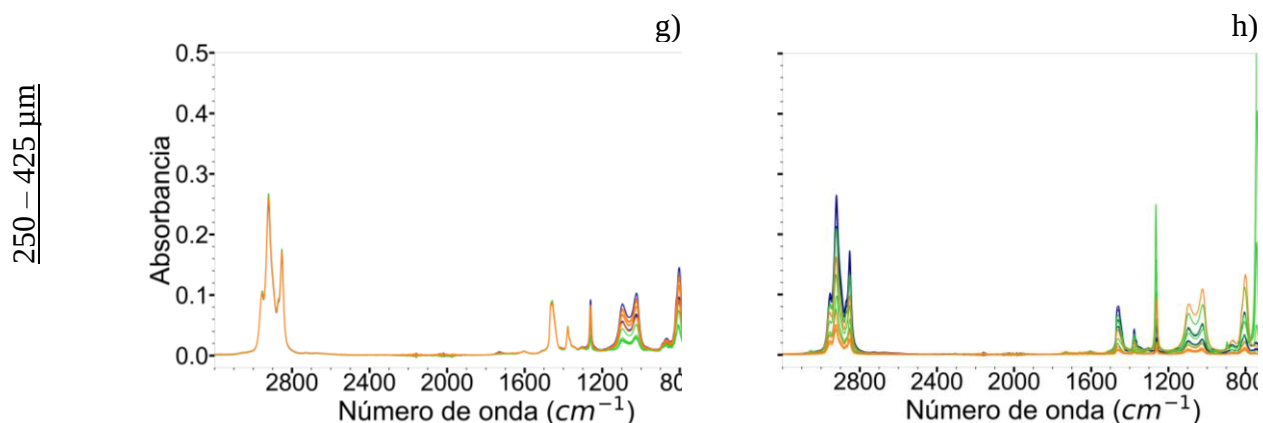
Independientemente de que la experimentación se haya hecho sin partículas y de su tamaño o la fracción analizada (flotante, dispersa o sedimentada), tanto en los espectros del crudo liviano (Figura 12) como en el pesado (Figura 13) se registraron señales intensas o moderadas en los rangos de 3000 – 2700, las cuales según Larkin (2017) son características de la presencia de hidrocarburos alifáticos.

De los 1900 y 1550 cm^{-1} solo se presentaron bandas de deformación marcadas en los espectros del crudo pesado (Figura 13) las cuales característicos del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) (Larkin, 2017) que según Gawel et al., (2014b) puede relacionarse con la mayor presencia de resinas y asfaltenos.

Figura 12.

IR crudo liviano en pruebas con 10 y 480 minutos de mezcla, con y sin partículas.





De los 1500 – 600 cm^{-1} , nuevamente en todos los espectros de los dos crudos se presentaron bandas de deformación de intensidad moderada, las cuales son características de las vibraciones del grupo metil ($-\text{CH}_2$) y metileno ($-\text{CH}_3$). Las bandas de deformación cercanas a 1440 cm^{-1} son características de la cercanía del CH_2 a un grupo insaturado, mientras que las que se producen entre 1450 y 1405 cm^{-1} indican que se encuentra adyacente a cloro, bromo, yodo, azufre, fósforo, grupo nitrilo, nitro, o carbonilo. Por otra parte, las señales de los 1470 – 1250 cm^{-1} podría indicar que CH_3 se encuentra adyacente a un átomo muy electronegativo (Larkin, 2017).

En los espectros de ambos crudos se presentaron también bandas de deformación entre los 1400 a los 400 cm^{-1} ; sin embargo, el análisis de señales en este rango de número de onda se hace más complejo.

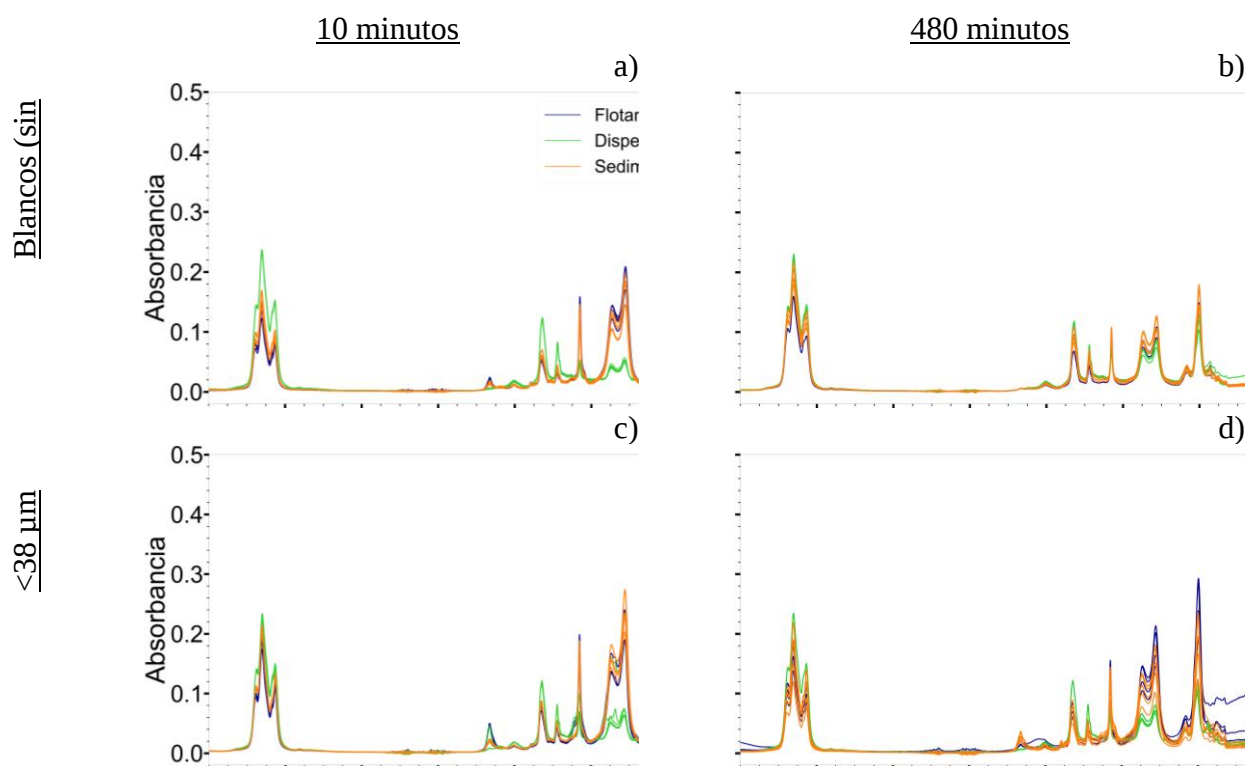
Por ejemplo, según Larkin (2017) las bandas de deformación entre los 1400 a 900 cm^{-1} podrían estar relacionadas con la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos con grupos SO_x ($>\text{S}=\text{O}$, $>\text{SO}_2$, ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$ y sales de ácido sulfónico $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$) y Tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$), pero entre los 1350 – 1000 cm^{-1} podrían estar también relacionadas con la presencia de compuestos orgánicos fosforados ($\text{P}=\text{O}$) o compuestos orgánicos halogenados ($\text{C}-\text{F}$).

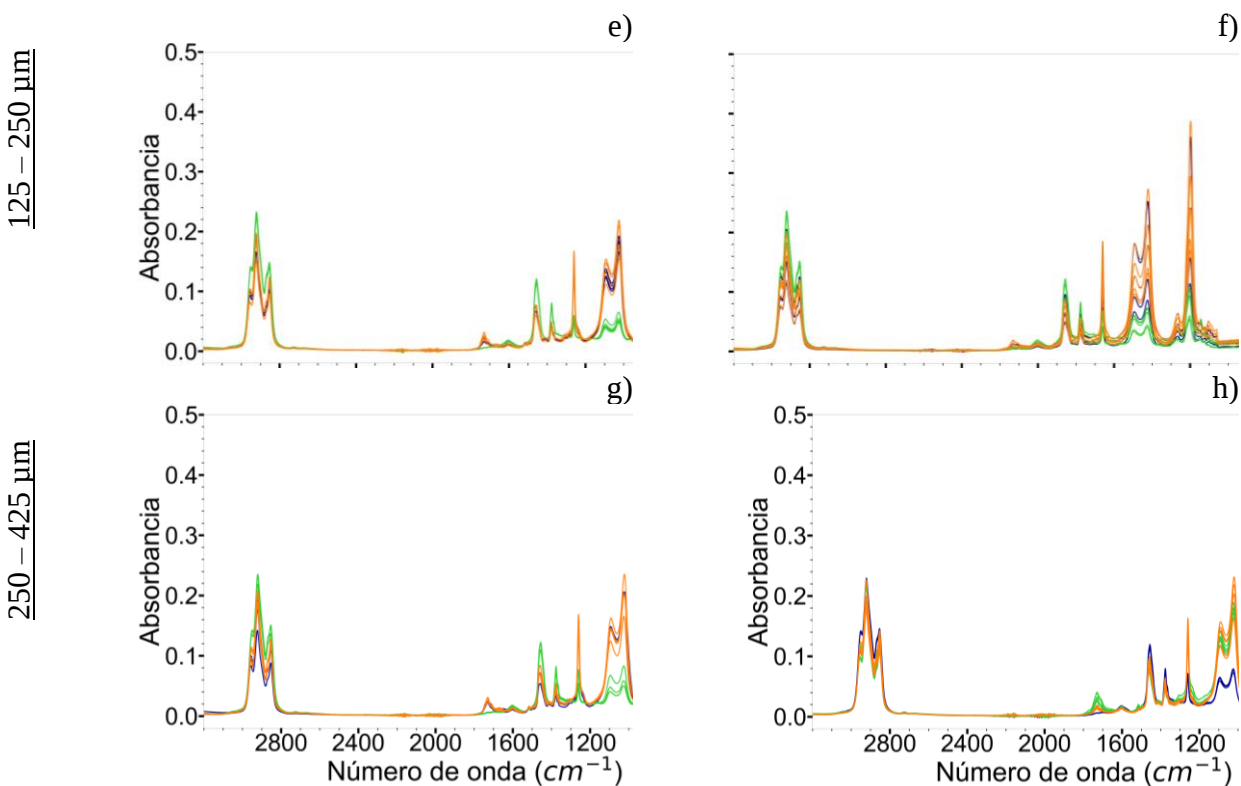
Adicionalmente, las bandas de los 1300 – 750 cm^{-1} podrían estar asociadas con el estiramiento del enlace $\text{C}-\text{O}$ (alcoholes, esteres, éteres, ácidos carboxílicos y anhídridos) y entre

los $1280 - 830 \text{ cm}^{-1}$ podría tratarse también de señales características de la presencia del grupo Si-O y P-O (como P-O-C, P-O-P o P-OH). Finalmente, las señales por debajo de los 1000 cm^{-1} podrían estar relacionados con la presencia de compuestos olefínicos y acetilénicos, aromáticos, alquenos halogenados ($x=\text{F, Cl, Br, I}$), aminas, amidas y alcoholes.

Figura 13.

IR crudo pesado en pruebas con 10 y 480 minutos de mezcla, con y sin partículas.





Teniendo en cuenta que los crudos son una mezcla de muchas moléculas, el análisis de los espectros IR puede ser muy complejo, puesto que bandas de deformación en un mismo rango de número de onda podrían representar la presencia de varios tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos. Por tal motivo, se hace necesario implementar una técnica como el PCA para establecer similitudes o diferencias entre los espectros, sin la necesidad de específicamente establecer el tipo de moléculas o grupos funcionales presentes en cada muestra.

4.3.1.1. Crudo liviano. En la Figura 14 se presentan los resultados de PCA en pruebas con 10 minutos de mezcla, con y sin partículas (sedimentos) para el crudo liviano.

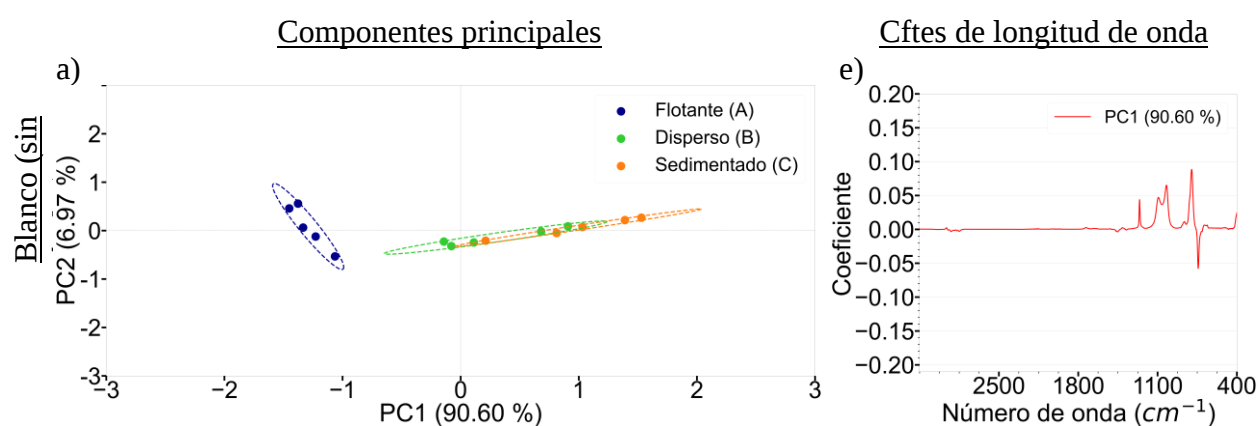
En ausencia de partículas (Figura 14a) se observa el agrupamiento de los datos de Fracción dispersa (B) y sedimentada (C), ubicados mayormente en el eje positivo de PC1; mientras que los datos de Fracción flotante (A) se agrupan en el eje negativo de PC1. Esto sugiere que la

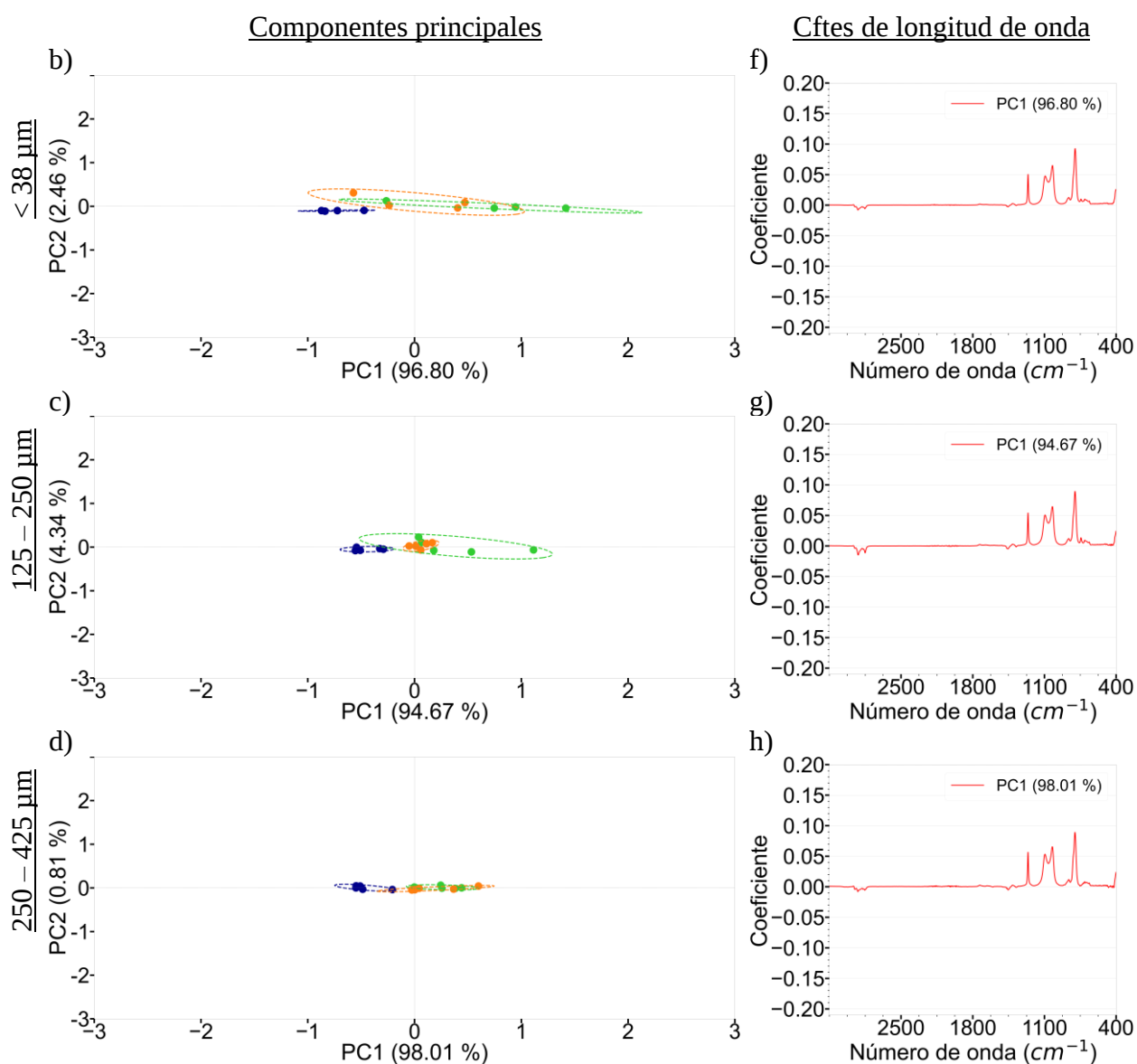
composición del crudo dispersa (fracción B) y sedimentado (fracción C) es similar, pero difieren del crudo flotante (fracción A).

Esta segregación por fracciones se observó también en presencia de partículas (Figura 14b, 14c y 14d); sin embargo, la dispersión de los datos sobre PC1 y PC2 disminuye a medida que aumenta el tamaño de grano, lo que sugiere que las características del crudo en las tres fracciones (A, B y C) se asemejan cada vez más entre ellas y por tanto, se podría suponer que las partículas más grandes aceleran la distribución de las moléculas en el agua y la homogenización de la composición del crudo flotante, disperso y sedimentado.

Figura 14.

PCA con datos de IR del crudo liviano, pruebas 10 minutos.





Las Figura 14e, 15f, 15g y 15h representa la influencia de cada número de onda en la varianza de los datos en las componentes principales que agrupan más del 90% de la varianza. A mayor coeficiente, positivo o negativo, mayor es la influencia del número de onda en la varianza de los datos. En todos los casos, más del 90 % de la varianza fue representada por PC1 y el mayor coeficiente se evidenció en el rango de los 900 a 800 cm^{-1} , en donde los modos vibracionales están relacionados con la deformación de toda la estructura molecular y que por ello se conoce como región de “huella digital”. La siguiente mayor influencia se evidenció entre los 1300 y 900 cm^{-1} ,

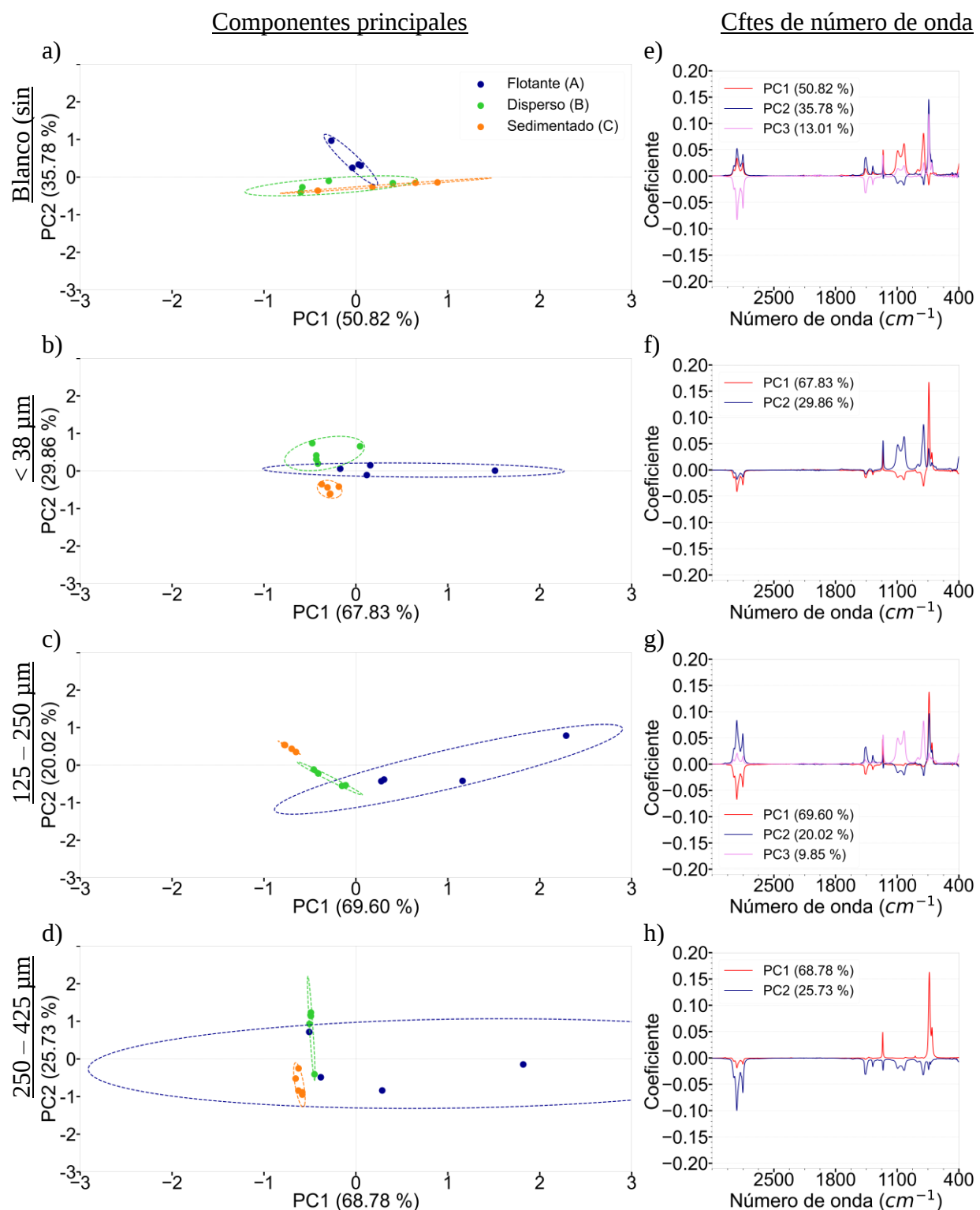
donde se presentan vibraciones especialmente de enlaces C – O (alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos) y también pueden presentarse también señales de enlaces P – O – C, P – OH, Si – O – Si y Si – OH.

En la Figura 15 se presentan los resultados de PCA en pruebas con 480 minutos de mezcla, con y sin partículas para el crudo liviano. Luego de 480 minutos de mezcla (8 horas) en todos los experimentos los resultados de PCA muestran segregación de los datos por fracciones (flotante, dispersa o sedimentada). En ausencia de partículas (Figura 15a) los datos de la fracción dispersa (B) y sedimentada (C) se agrupan y ubican a lo largo de PC1 y con baja dispersión sobre el eje negativo de PC2; mientras que los datos de Fracción flotante (A), se dispersan más en PC2 que en PC1 y se agrupan principalmente sobre el eje negativo de PC1 y positivo de PC2.

Esto sugiere que en este caso la composición de las Fracciones B y C sería más similares entre ellas, y difieren de la composición de la fracción A; sin embargo, teniendo en cuenta que PC2 representa menos del 36% de la varianza, las diferencias de la composición de la fracción A, respecto a B y C no sería muy significativa.

Figura 15.

PCA con datos de IR del crudo liviano, pruebas 480 minutos (8 horas).



En las pruebas con presencia de partículas (Figura 15b, 15c y 15d) el agrupamiento de los datos por fracciones (A, B y C) se mantuvo. Las fracciones B y C se separaron sobre el eje PC2

con el aumento del tamaño de grano, sin embargo, teniendo en cuenta que en todos los casos PC2 representa menos del 30% de la varianza de los datos, las diferencias en sus características serían menos significativas que si la separación se hubiese presentado sobre el eje de PC1. Con las partículas de menor tamaño (Figura 15b) la mayor parte de los datos de la fracción A se acercan a los datos de las fracciones B y C sobre el eje de PC1, lo que sugiere que en este caso las características del crudo en las tres fracciones podrían asemejarse más entre sí. Sin embargo, con las partículas intermedias y grandes, Figura 15c y 16d respectivamente, los datos de la fracción A se separan de las otras dos fracciones y se dispersan más a lo largo de PC1, lo que sugiere que las características del crudo en la fracción flotante (A) no solo difiere de las características del crudo en la fracción dispersa (B) y sedimentada (C), sino que es más variable.

A diferencia de las pruebas con 10 minutos de mezcla, luego de 480 minutos de mezcla se requirieron entre dos y tres componentes principales para proyectar más del 90% de la varianza (Figura 15e, 15f, 15g y 15h), lo que sugiere una distribución más heterogénea en la composición del crudo en las tres fracciones (A, B y C).

En ausencia de partículas (Figura 15e) en PC1 se proyectó aproximadamente el 51% de la varianza y el mayor índice de influencia se observó en rangos similares a las pruebas con solo 10 minutos de mezcla; primero entre de $900 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente hidrocarburos aromáticos, pero también halo-alcanos y aminas primarias) seguido del rango de $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos). En PC2 se proyectó aproximadamente el 36% de la varianza y la mayor influencia se identificó entre los $800 - 700 \text{ cm}^{-1}$ donde se presentan vibraciones características de hidrocarburos aromáticos y específicamente de bencenos monosustituídos, orto-disustituídos y trisustituídos (750 cm^{-1} y 782 cm^{-1}). Finalmente,

tanto en PC1 como en PC2 se observó en menor proporción también la influencia del rango de los $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, característicos de la presencia de hidrocarburos alifáticos.

En presencia de partículas (Figura 15f, 15g y 15h) más del 68% de la varianza fue representada en PC1 y en todos los casos los mayores coeficientes de influencia se presentaron en el rango de los $800 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos). La segunda mayor influencia se registró en el rango de los $1300 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, característicos especialmente de la presencia de ácidos carboxílicos y el grupo anhídrido. La influencia del rango de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ (característicos de la presencia de hidrocarburos alifáticos) en PC1 disminuyó en las pruebas con las partículas más pequeñas (Figura 15f) y de mayor tamaño (Figura 15h), pero se mantuvo en las pruebas con las partículas de tamaño intermedio (Figura 15g).

En PC2 la influencia del número de onda fue variada en las pruebas con los tres tamaños de partícula. Con las más pequeñas (Figura 15f) la mayor influencia sobre la varianza se registró entre $900 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente hidrocarburos aromáticos, pero también halo-alcanos y aminas primarias) seguido del rango de $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos) y finalmente, el rango de los $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos alifáticos). Con las partículas intermedias (Figura 15g) la mayor influencia en PC2 se observó en entre $800 - 700 \text{ cm}^{-1}$ en donde se presentan vibraciones características de la presencia de hidrocarburos aromáticos y específicamente de bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos, seguido de las variaciones entre los $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, característico de la presencia de hidrocarburos alifáticos y finalmente, variaciones en el rango de los $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (nitratos orgánicos, anillos aromáticos y heteroaromáticos, grupo metil y metileno) y $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos). Con las partículas de

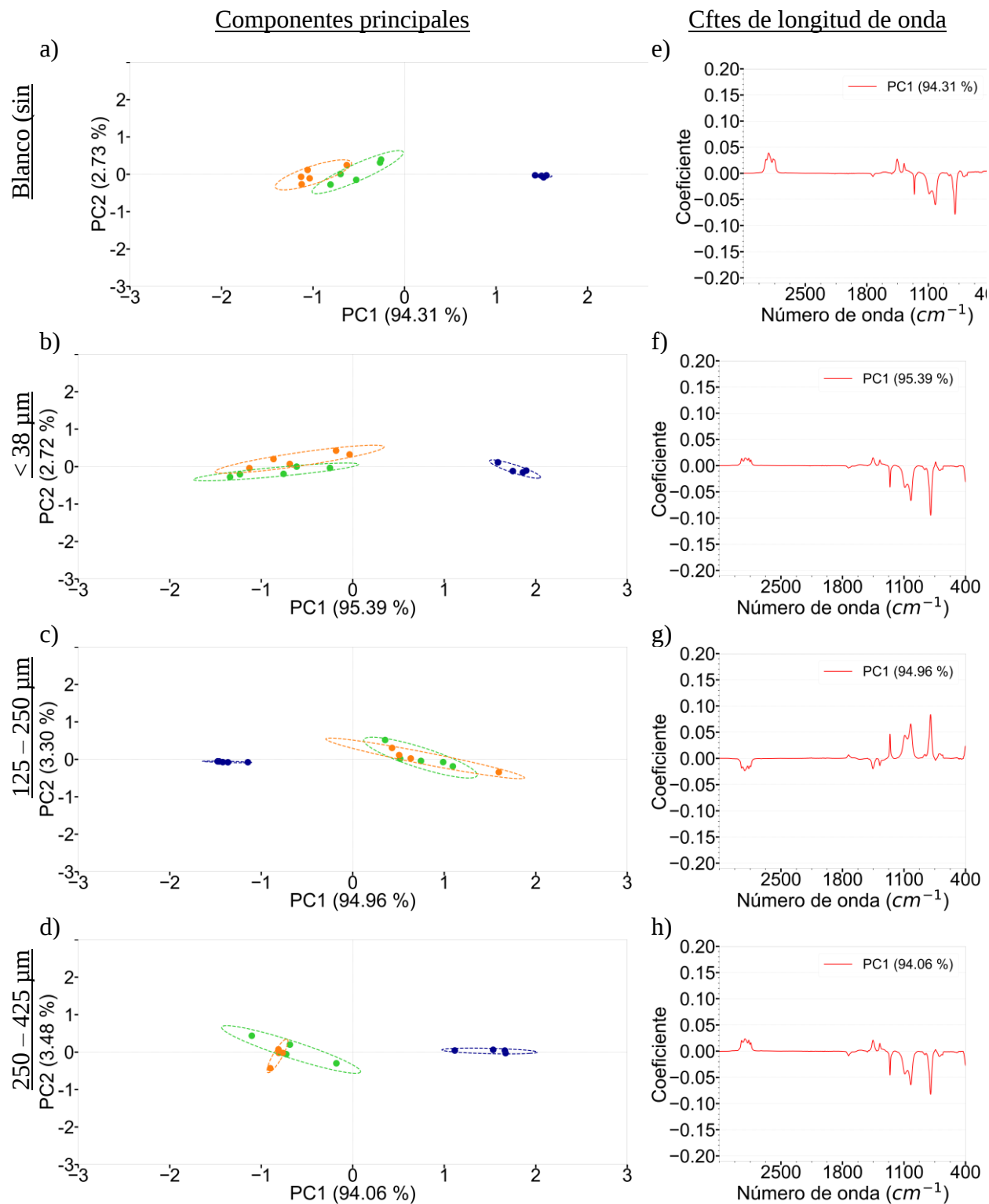
mayor tamaño (Figura 15h) la mayor influencia se observó en el rango de $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos alifáticos), seguido de los $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos), $900 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente hidrocarburos aromáticos, pero también halo-alcanos y aminas primarias) y $800 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (bencenos mono-sustituidos, orto disustituidos y trisustituidos).

4.3.1.2. Crudo pesado. En las Figura 16 se presentan los resultados de PCA en pruebas con 10 minutos de mezcla, con y sin sedimentos para le crudo pesado. Tanto en las pruebas sin partículas (Figura 16a), como en las pruebas con partículas (Figura 16b, 17c y 17d) se observó un agrupamiento de los datos por fracciones y los datos de la fracción dispersa (B) y sedimentada (C) se ubicaron cerca, en el eje negativo o positivo de PC1, mientras que los de fracción A (flotante) se posicionaron alejados sobre el eje opuesto de PC1. Esto sugiere que las fracciones B y C tendrían características similares, y diferenciada de la fracción A.

En todos los casos una sola componente (PC1) fue suficiente para proyectar los datos correspondientes a más del 90% de la varianza (**Figura 16e**, 17f, 17g y 17h) y el mayor coeficiente se evidenció en el rango de los $900 \text{ a } 700 \text{ cm}^{-1}$ (principalmente presencia de hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituidos, orto disustituidos y trisustituidos, halo-alcanos y aminas primarias), seguida de los $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos) y finalmente, de los $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ (característicos de la presencia de hidrocarburos alifáticos) y $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (nitratos orgánicos, anillos aromáticos y heteroaromáticos, grupo metil y metileno).

Figura 16.

PCA con datos de IR del crudo pesado, pruebas 10 minutos.



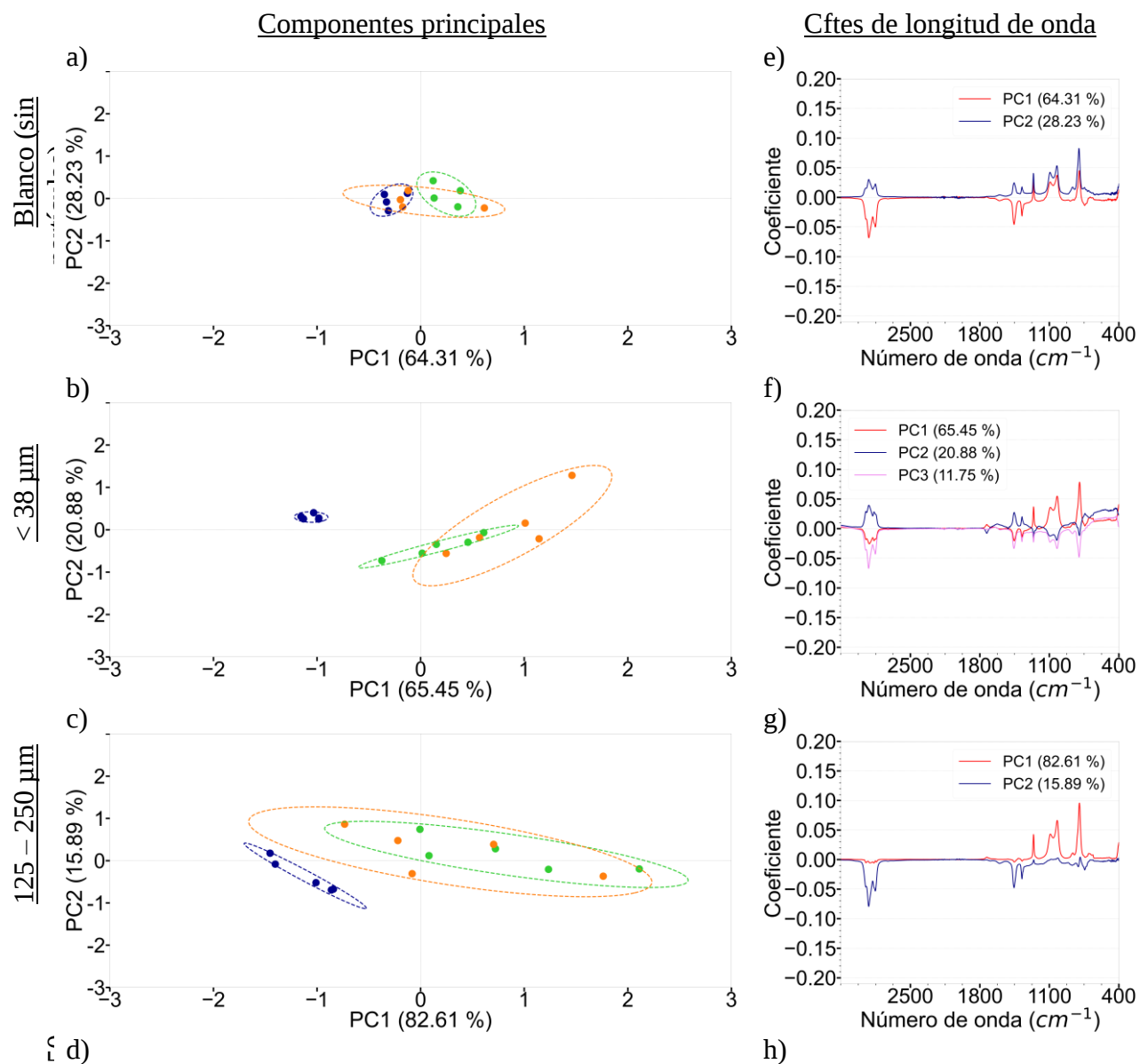
En la **Figura 17** se presentan los resultados de PCA en pruebas con *480 minutos de mezcla*, con y sin partículas para el *crudo pesado*. En las pruebas sin partículas (Figura 17 a), los resultados mostraron agrupamiento de los datos por fracciones (A, B y C), aunque no muy distanciados entre ellos. Sin embargo, se evidencia la casi total superposición de los datos de la sedimentada (C) con la fracción flotante (A) y dispersa (B) lo que sugiere que la composición del crudo sedimentado tendría semejanzas con la del crudo flotante y disperso.

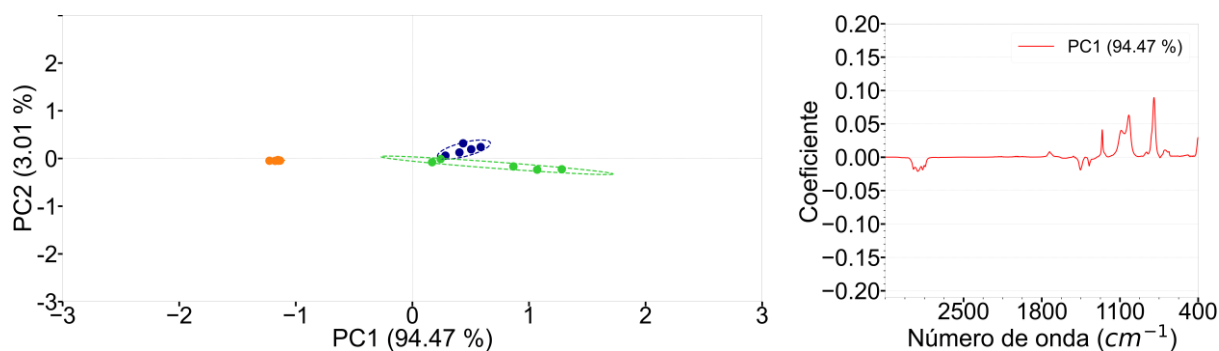
En las pruebas con partículas los resultados de PCA evidencian una marcada segregación de los datos de las tres fracciones. Con las partículas pequeñas (Figura 17 b) se observó la superposición de parte de los datos de la fracción dispersa (B) y sedimentada (C) en el eje positivo de PC1 y negativo de PC2, lo que sugiere que su composición tendría similitudes entre sí y difiere respecto a la fracción flotante (A), cuyos datos se ubicaron muy juntos, pero sobre el eje negativo de PC1 y positivo de PC2.

En presencia de partículas de tamaño intermedio (Figura 17 c) se mantuvo la similitud entre la fracción dispersa (B) y sedimentada (C), ubicadas en su mayoría sobre el eje positivo de PC1 y PC2, alejados de los datos de la fracción flotante (A) que se ubicaron en el eje negativo de PC1 y PC2; sin embargo los datos en estos experimentos se mostraron más dispersos, lo que sugiere una mayor variación en las características del crudo en cada fracción. Finalmente, en presencia de las partículas de mayor tamaño (Figura 17 d), la dispersión de los datos disminuyó y los datos de la fracción flotante (A) y dispersa (B) se ubicaron en grupos cercanos entre ellos sobre el eje positivo de PC1 y alejados de los datos de la fracción sedimentada (C) que se ubicaron muy juntos sobre el eje negativo de PC, lo que sugiere que en este caso la fracción flotante (A) y dispersa (B) tendrían características similares entre sí, y diferentes de las crudo en la fracción sedimentada (C).

Figura 17.

PCA con datos de IR del crudo pesado, pruebas 480 minutos.





En las pruebas sin partículas y con las partículas pequeñas e intermedias se requirió más de una componente para proyectar los datos correspondientes a más del 90 % de la varianza (Figura 17e, 18f, 18g) lo que sugiere una mayor dispersión de los datos; mientras que, en las pruebas con las partículas de mayor tamaño, la representación se logró en una sola componente (Figura 17 h).

En las pruebas sin partículas el número de onda con mayor influencia en la variación de los datos en PC1 y PC2 correspondió al rango de $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos alifáticos), seguido de $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos, halo-alcanos y aminas primarias), $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (alcoholes, éteres, esteres, ácidos carboxílicos y anhídridos) y $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (nitratos orgánicos, anillos aromáticos y heteroaromáticos, grupo metil y metileno).

En todas las pruebas con partículas, los números de onda que más influenciaron la varianza en PC1 fueron de $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos, halo-alcanos y aminas primarias), seguido de $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (alcoholes, éteres, esteres, ácidos carboxílicos y grupo anhídrido) de los $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos alifáticos) y finalmente de los $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (nitratos orgánicos, anillos aromáticos y heteroaromáticos, grupo metil y metileno). En PC2, que solo fue necesario en las pruebas con partículas pequeñas e intermedias, la mayor influencia en la varianza estuvo dada por

los $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos alifáticos) seguido por $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (nitratos orgánicos, anillos aromáticos y heteroaromáticos, grupo metil y metileno) y finalmente los $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituidos, orto disustituidos y trisustituidos, haloalcanos y aminas primarias) y $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y grupo anhídrido).

En el Apéndice A se encuentran consignados los resultados obtenidos con 120 minutos de mezcla con el crudo liviano (Figura 37.

PCA con datos de IR del crudo pesado, pruebas 240 minutos (4 horas).

) y pesado (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) en los que se aprecia un estado intermedio transitorio del comportamiento en la composición del crudo en las tres fracciones (A, B y C) entre los 10 minutos y 480 minutos de mezcla.

4.3.2. Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS)

4.3.2.1. Crudo liviano. El análisis de los resultados obtenidos para las pruebas con crudo liviano y las partículas de mayor tamaño ($250 - 425 \mu\text{m}$), además de los compuestos HC, se evidenció la presencia de 14 clases de heteroátomos (N, N_2O_2 , N_3 , NO, NO_2 , NOS, O, O_2 , O_3 , O_4 , O_5 , O_6 , OS, S). En la En las ***pruebas con 10 minutos de mezcla*** (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.a)** ***en la fracción A (flotante) se presentó mayor abundancia de HC, N, O, O_2 y S, en la fracción C (sedimentada) fue más abundante la clase NO, NO_2 y O_6 , mientras que en la fracción B (dispersa) la abundancia de casi todas las clases fue intermedia entre fase A y Fase C, con excepción de N_2 , O_2 y O_3 que fueron las únicas clases más abundantes en esta fracción. Luego de 480 minutos de mezcla*** (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es**

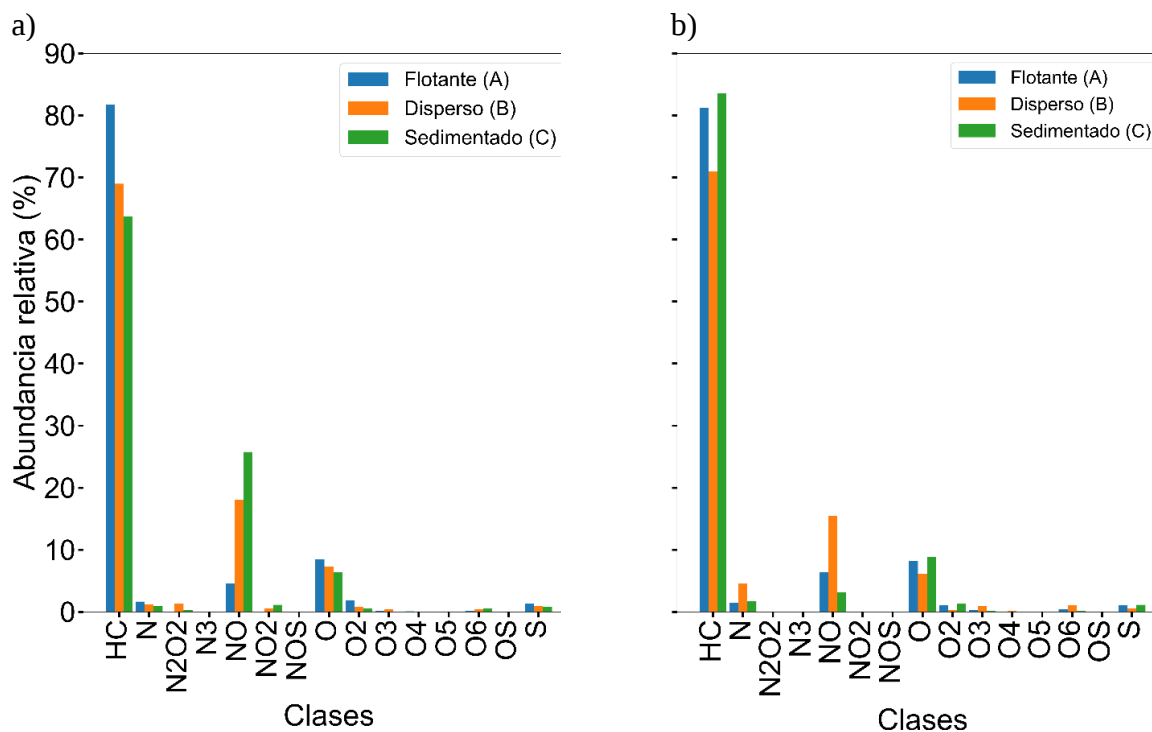
válida.b) las clases de heteroátomos que inicialmente se mostraron más abundantes en la fracción A con 10 min de mezcla, se registraron con mayor abundancia en la fracción C (HC, O, O₂ y S) y fracción B (N).

4.3.2.2. *Figura 18* se observa que las clases más abundantes con los dos tiempos de mezcla fueron HC, NO y O.

En las pruebas con 10 minutos de mezcla (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.a)** en la fracción A (flotante) se presentó mayor abundancia de HC, N, O, O₂ y S, en la fracción C (sedimentada) fue más abundante la clase NO, NO₂ y O₆, mientras que en la fracción B (dispersa) la abundancia de casi todas las clases fue intermedia entre fase A y Fase C, con excepción de N₂, O₂ y O₃ que fueron las únicas clases más abundantes en esta fracción. Luego de 480 minutos de mezcla (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b)** las clases de heteroátomos que inicialmente se mostraron más abundantes en la fracción A con 10 min de mezcla, se registraron con mayor abundancia en la fracción C (HC, O, O₂ y S) y fracción B (N).

Figura 18.

Abundancia relativa de clases de hidrocarburo por fases, en las pruebas con crudo liviano con partículas de 250 – 425 μm de diámetro



Nota. a) 10 minutos de mezcla y b) 480 minutos de mezcla.

Adicionalmente, las clases NO y O₆ que en las pruebas con 10 minutos fueron más abundantes en la fracción C, se mostraron más abundantes de la fracción B. Esto sugiere que con el aumento del tiempo de mezcla la distribución de los componentes del petróleo en el agua varió y en este caso, la mayor parte migraron hacia la fracción sedimentada (C) y dispersa (B).

En la Figura 19 se presentan las gráficas de número de carbonos Vs intensidad para las clases HC, N, O, O₂ y S en las pruebas con crudo liviano y las partículas de mayor tamaño, con 10 y 480 minutos de mezcla.

En general, con todos los heteroátomos la intensidad registró una tendencia en aumento hasta mostrar los mayores valores entre los 15 y 25 números de carbonos, luego de los cuales, la

tendencia fue a disminuir. Sin embargo, en cada clase la magnitud de la intensidad varió para cada fracción (A, B o C) y tiempo de mezcla. Con la clase HC (Figura 19a) durante los primeros 10 minutos de mezcla la intensidad del número de carbonos fue similar en las tres fracciones (A, B y C); pero luego de 480 minutos de mezcla la intensidad de casi todos los números de carbonos en la fracción A disminuyó hasta ser la menor de todas, excepto por el número de carbonos 29, cuya intensidad fue la mayor de todas las fracciones.

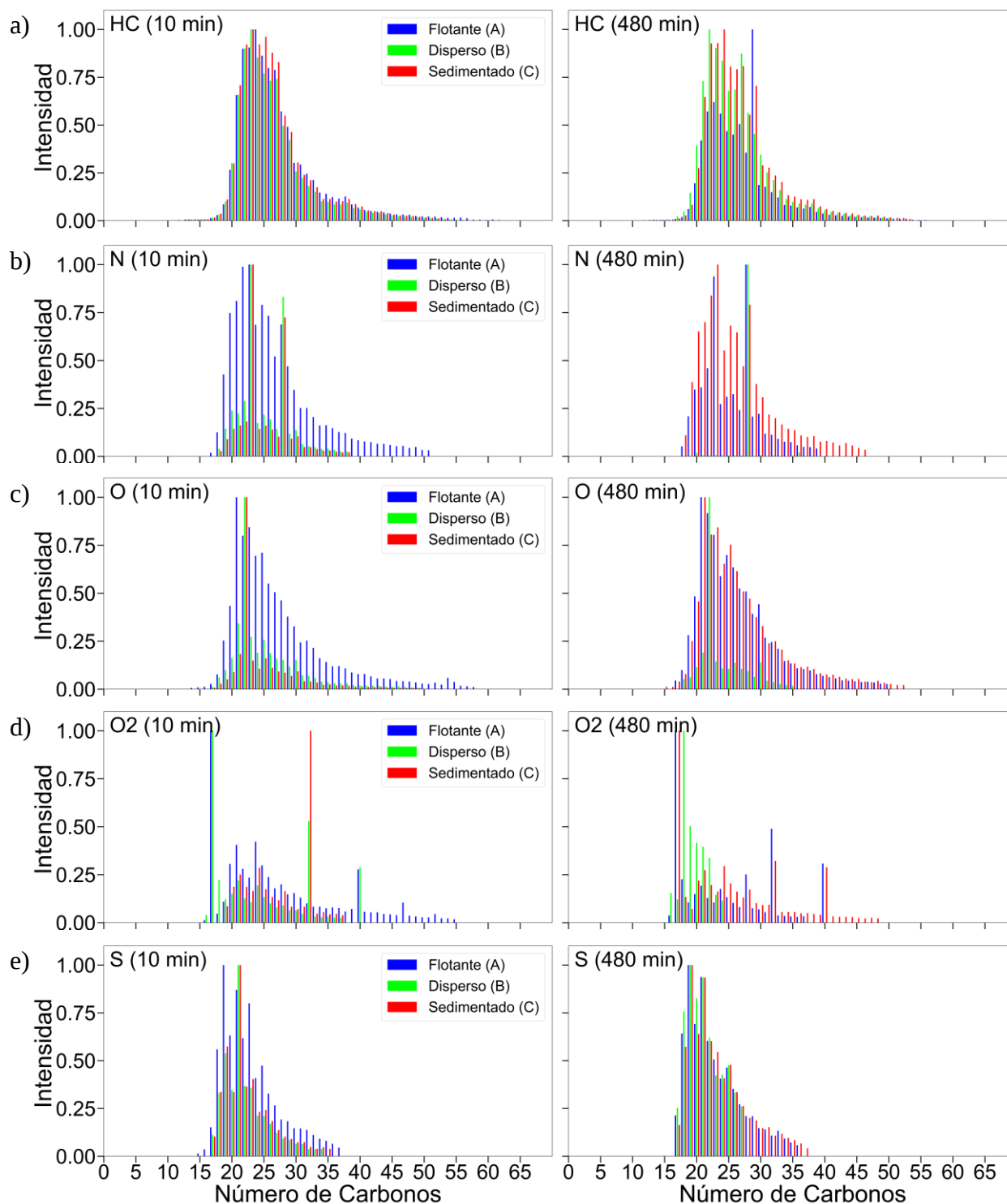
En la clase N (Figura 19b) con 10 minutos de mezcla, la mayor intensidad se observó en la fracción flotante (A), con registros de los 15 a 50 números de carbonos aproximadamente. Una intensidad intermedia se observó en fracción B y la menor correspondió a la fracción C; sin embargo, luego de 480 minutos de mezcla la proporción cambió y a partir de los 20 número de carbonos aproximadamente la mayor intensidad se observó en la fracción C, seguido por la fracción A y finalmente la fracción B, excepto por una alta intensidad registrada en esta fracción en el número de carbonos 28.

Con la clase O (Figura 19c) con 10 minutos de mezcla, nuevamente la mayor se observó en la fracción A, seguido de fracción B y finalmente la fracción C. Luego de 480 minutos de mezcla la intensidad en la fracción C aumentó hasta valores similares a la fracción A, mientras que en la fracción B disminuyeron, siendo las menores de las tres fracciones.

En el caso de la clase O₂ (Figura 19d), con 10 minutos de mezcla las mayores intensidades se registraron en la fracción A, seguido de la fracción C y finalmente la fracción B, con algunas excepciones registradas en los números de carbonos 17, 32 y 40. Luego de 480 minutos de mezcla, entre el número de carbonos 15 a 23 aproximadamente, la mayor intensidad se registró en la fracción B, seguido de la fracción C y finalmente la fracción A, excepto en el número de carbonos 17, donde las tres fracciones registraron intensidad similar.

Figura 19.

Número de Carbonos Vs Intensidad de clases de heteroátomos en pruebas con crudo liviano.



Del número de carbonos 23 en adelante la intensidad de la fracción B disminuyó hasta ser muy cercana a cero (0) luego de los 25 números de carbonos en adelante, mientras que los mayores valores se registraron en la fracción C, seguido de la fracción A, con excepciones en el número de carbonos 28, 32 y 39 aproximadamente, donde las mayores intensidades fueron en la fracción A. Con la clase S (Figura 19e), con 10 minutos de mezcla las mayores intensidades se registraron en la fracción A, seguido de las fracciones B y C, que se presentaron registros de intensidades similares. Luego de 480 minutos de mezcla, se observaron registros de intensidad similares en las tres fracciones (A, B y C) de los 17 a 27 números de carbonos aproximadamente, excepto en el número de carbonos 17, 18 y 20 donde la intensidad de la fracción B fue mayor. Del número de carbonos 28 en adelante los valores de la fracción B disminuyeron hasta ser muy próximos a cero (0), mientras que la intensidad de las fracciones A y C fueron similares entre ellas.

En la Con la clase HC (**Error! La autoreferencia al marcador no es válida.a**) se presentaron registros de 0.5 a 30 DBE aproximadamente y con los dos tiempos de mezcla las mayores intensidades se obtuvieron entre 8 y 10 DBE. A los 10 minutos de mezcla la intensidad de DBE en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, pero luego de 480 minutos la intensidad disminuyó en la fracción A (flotante) y aumentó en las otras fracciones, registrando los mayores valores en la fracción C (sedimentado), seguido de la fracción B (disperso).

En la clase N (**Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b**) se presentaron registros desde los 7 DBE aproximadamente y las mayores intensidades con los dos tiempos de mezcla se obtuvieron a los 8 DBE aproximadamente y de los 12 a 16 DBE.

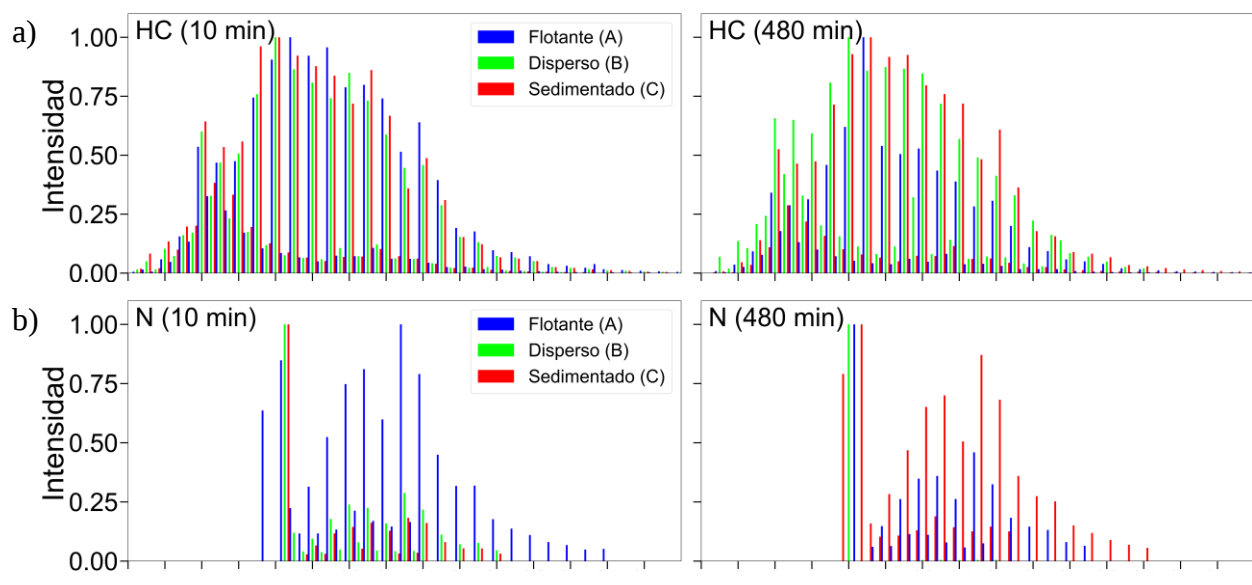
Figura 20 se presenta la intensidad de DBE para las clases HC, N, O, O₂ y S en las pruebas con crudo liviano y las partículas de mayor tamaño, con 10 y 480 minutos de mezcla.

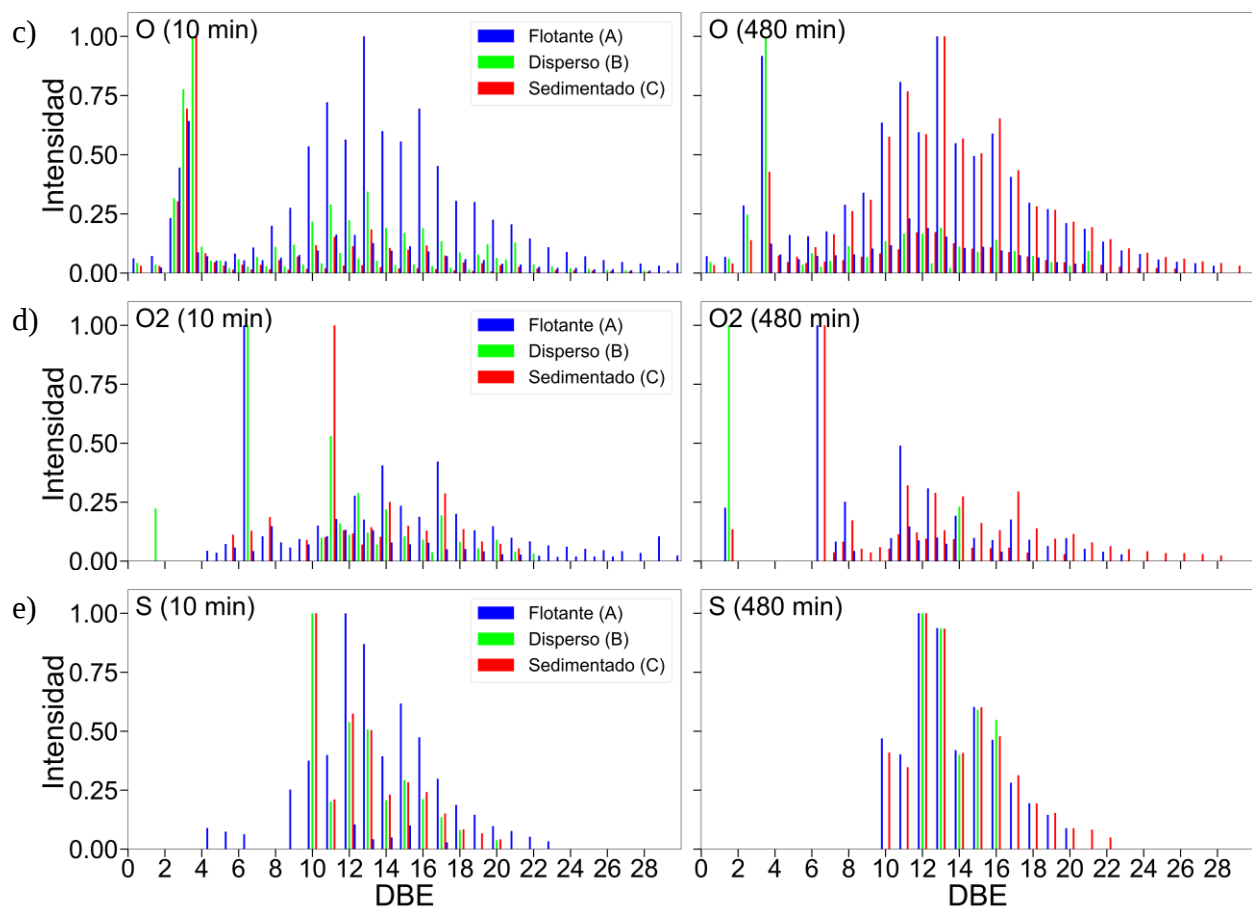
Con la clase HC (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.a**) se presentaron registros de 0.5 a 30 DBE aproximadamente y con los dos tiempos de mezcla las mayores intensidades se obtuvieron entre 8 y 10 DBE. A los 10 minutos de mezcla la intensidad de DBE en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, pero luego de 480 minutos la intensidad disminuyó en la fracción A (flotante) y aumentó en las otras fracciones, registrando los mayores valores en la fracción C (sedimentado), seguido de la fracción B (disperso).

En la clase N (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b**) se presentaron registros desde los 7 DBE aproximadamente y las mayores intensidades con los dos tiempos de mezcla se obtuvieron a los 8 DBE aproximadamente y de los 12 a 16 DBE.

Figura 20.

DBE Vs Intensidad de clases de heteroátomos en pruebas con crudo liviano.





En los primeros 10 minutos de mezcla la intensidad de los DBE en la fracción A (flotante) fue notablemente mayor que en las fracciones B y C; sin embargo, luego de 480 minutos de mezcla la proporción cambió y la fracción C (sedimentada) presentó la mayor intensidad, seguida por la fracción A, mientras que los valores en la fracción B fueron alrededor de cero (0), excepto en el DBE 8 aproximadamente.

Con la clase O (Con la clase HC (**Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**a)) se presentaron registros de 0.5 a 30 DBE aproximadamente y con los dos tiempos de mezcla las mayores intensidades se obtuvieron entre 8 y 10 DBE. A los 10 minutos de mezcla la intensidad de DBE en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, pero luego de 480 minutos la intensidad

disminuyó en la fracción A (flotante) y aumentó en las otras fracciones, registrando los mayores valores en la fracción C (sedimentado), seguido de la fracción B (disperso).

En la clase N (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**b) se presentaron registros desde los 7 DBE aproximadamente y las mayores intensidades con los dos tiempos de mezcla se obtuvieron a los 8 DBE aproximadamente y de los 12 a 16 DBE.

Figura 20c) se presentaron registros de intensidad de DBE desde los 0.5 aproximadamente y los mayores valores se presentaron entre los 10 y 14 DBE. Con 10 minutos de mezcla las tres fracciones (A, B y C) reportaron intensidades similares y ascendentes de los 2 a 4 DBE, llegando al valor máximo, pero de DBE 6 en adelante, las mayores intensidades se registraron en la fracción A (flotante), seguido de la fracción B (disperso) y finalmente la fracción C (sedimentado). Luego de los 480 minutos de mezcla hasta los 4 DBE se presentaron valores de intensidad ascendentes en las fracciones A y B, mientras que la fracción C disminuyó; posterior a los 4 DBE la intensidad en las fracciones A y C aumentaron con valores similares entre ellas hasta su máximo entre los 10 y 14 DBE, mientras que la fracción B disminuyó y fue la menor en todos los casos.

En la clase O₂ (Con la clase HC (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**a) se presentaron registros de 0.5 a 30 DBE aproximadamente y con los dos tiempos de mezcla las mayores intensidades se obtuvieron entre 8 y 10 DBE. A los 10 minutos de mezcla la intensidad de DBE en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, pero luego de 480 minutos la intensidad disminuyó en la fracción A (flotante) y aumentó en las otras fracciones, registrando los mayores valores en la fracción C (sedimentado), seguido de la fracción B (disperso).

En la clase N (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b**) se presentaron registros desde los 7 DBE aproximadamente y las mayores intensidades con los dos tiempos de mezcla se obtuvieron a los 8 DBE aproximadamente y de los 12 a 16 DBE.

Figura 20d) las mayores intensidades variaron con el tiempo de mezcla; a los 10 minutos la mayor intensidad se presentó cerca de 6 DBE para las fracciones A y B, y cerca a los 11 DBE para la fracción C. Antes de los 10 DBE se registraron valores de intensidad en la fracción A y algunos en la fracción C y B, de los 10 a 12 DBE se obtuvieron valores de intensidad similares entre las fracciones B y C y solo algunos registros de A. A partir de los 10 BDE los mayores valores de intensidades se obtuvieron en la fracción A, seguida de la fracción C y finalmente la fracción B. Luego de 480 minutos de mezcla la intensidad de DBE en la fracción C fue la mayor (excepto en DBE cercano a 2), seguida de la fracción A; mientras que en la fracción B solo se presentaron intensidades en 2 y 14 DBE aproximadamente.

Con la clase S (Con la clase HC (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.a**)) se presentaron registros de 0.5 a 30 DBE aproximadamente y con los dos tiempos de mezcla las mayores intensidades se obtuvieron entre 8 y 10 DBE. A los 10 minutos de mezcla la intensidad de DBE en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, pero luego de 480 minutos la intensidad disminuyó en la fracción A (flotante) y aumentó en las otras fracciones, registrando los mayores valores en la fracción C (sedimentado), seguido de la fracción B (disperso).

En la clase N (**¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b**) se presentaron registros desde los 7 DBE aproximadamente y las mayores intensidades con los dos tiempos de mezcla se obtuvieron a los 8 DBE aproximadamente y de los 12 a 16 DBE.

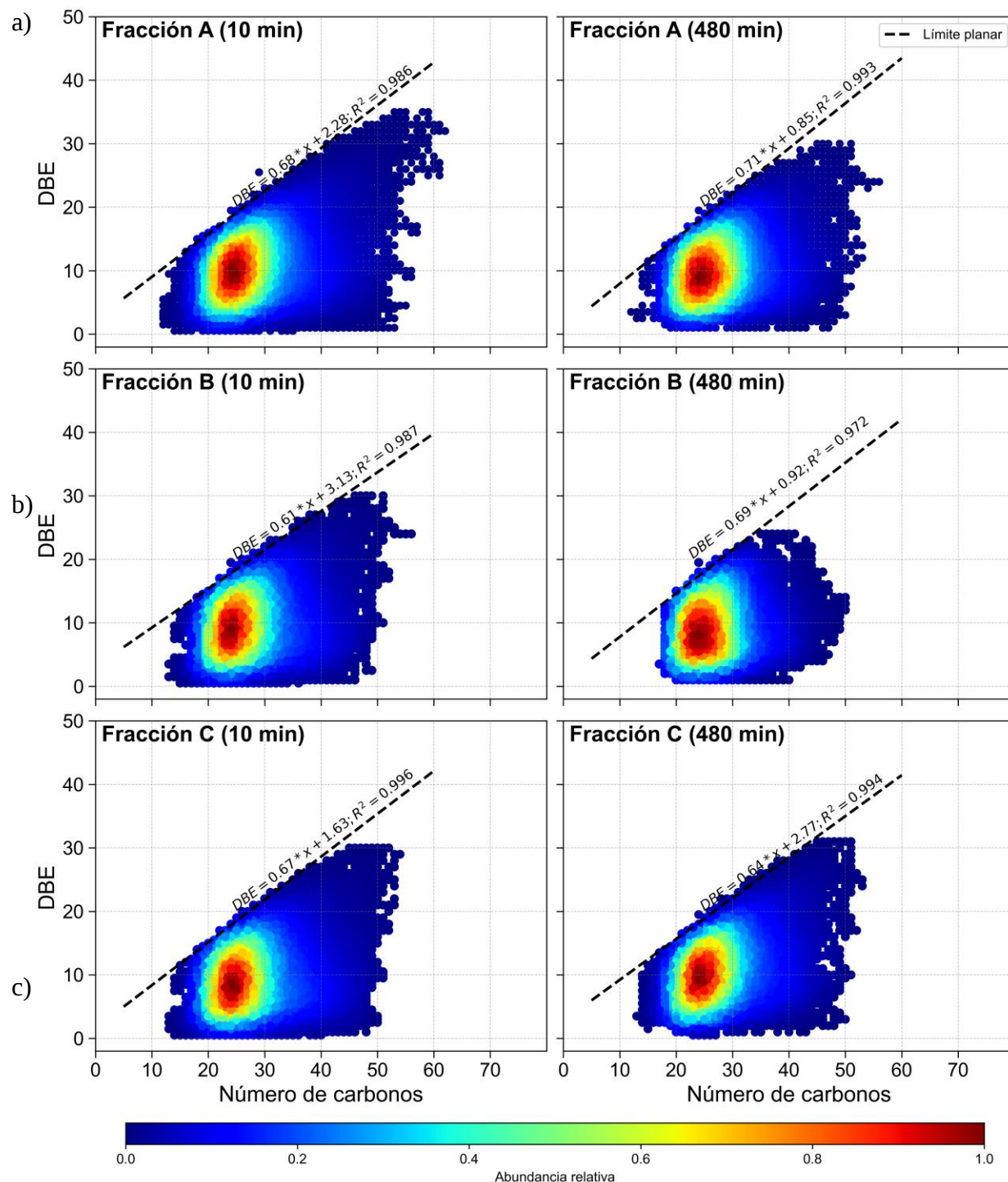
Figura 20e) se registraron DBE de 4 a 23 aproximadamente. A los 10 minutos de mezcla, los picos de intensidad se registraron entre 10 y 14 DBE y los mayores valores se obtuvieron en la fracción A (flotante), mientras que las fracciones B y C fueron menores y similares entre ellas; adicionalmente, antes de 10 DBE solo se obtuvieron valores de intensidad en la fracción A. Luego de 48 minutos de mezcla, solo se obtuvieron valores de intensidad a partir de los 10 DBE aproximadamente y los picos se observaron entre 12 y 16 DBE, con valores similares en las tres fracciones (A, B y C); adicionalmente, de 10 a 12 DBE y de 16 a 20 DBE la intensidad en las fracciones A y C fueron similares entre ellas y en la fracción B fueron mínimas o nulas.

En la Figura 21 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase HC en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En la fracción A (Figura 21a) de los 10 a 480 minutos de mezcla el máximo DBE disminuyó de aproximadamente 35 a 30, así como la presencia de moléculas con número de carbonos entre 10 y 15, y mayores a 50. Sin embargo, la abundancia relativa en ambos casos se mantuvo similar, con los mayores valores de 20 a 30 carbonos y 5 a 15 DBE aproximadamente.

En la fracción B (Figura 21b) de los 10 a 480 minutos de mezcla se observó una reducción drástica en la presencia de moléculas mayores a 25 DBE y 40 carbonos. No obstante, la mayor abundancia relativa fue similar en ambos casos y se mantuvo de los 20 a 30 carbonos y de 5 a 15 DBE aproximadamente. En la fracción C (Figura 21a) el rango de número de carbonos (15 a 50 aproximadamente) y DBE (0 a 30 aproximadamente) se mantuvo similar con 10 y 480 minutos de mezcla.

Figura 21.

DBE Vs Número de Carbonos, clase HC. Pruebas de crudo liviano y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



Sin embargo, aunque las máximas abundancias se mantuvieron de 20 a 30 carbonos y de 5 a 15 DBE aproximadamente, se evidenció un leve desplazamiento en las abundancias relativas con mayor presencia de moléculas cercanas a los 20 DBE luego de los 480 minutos de mezcla.

En la Figura 22 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase N en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla.

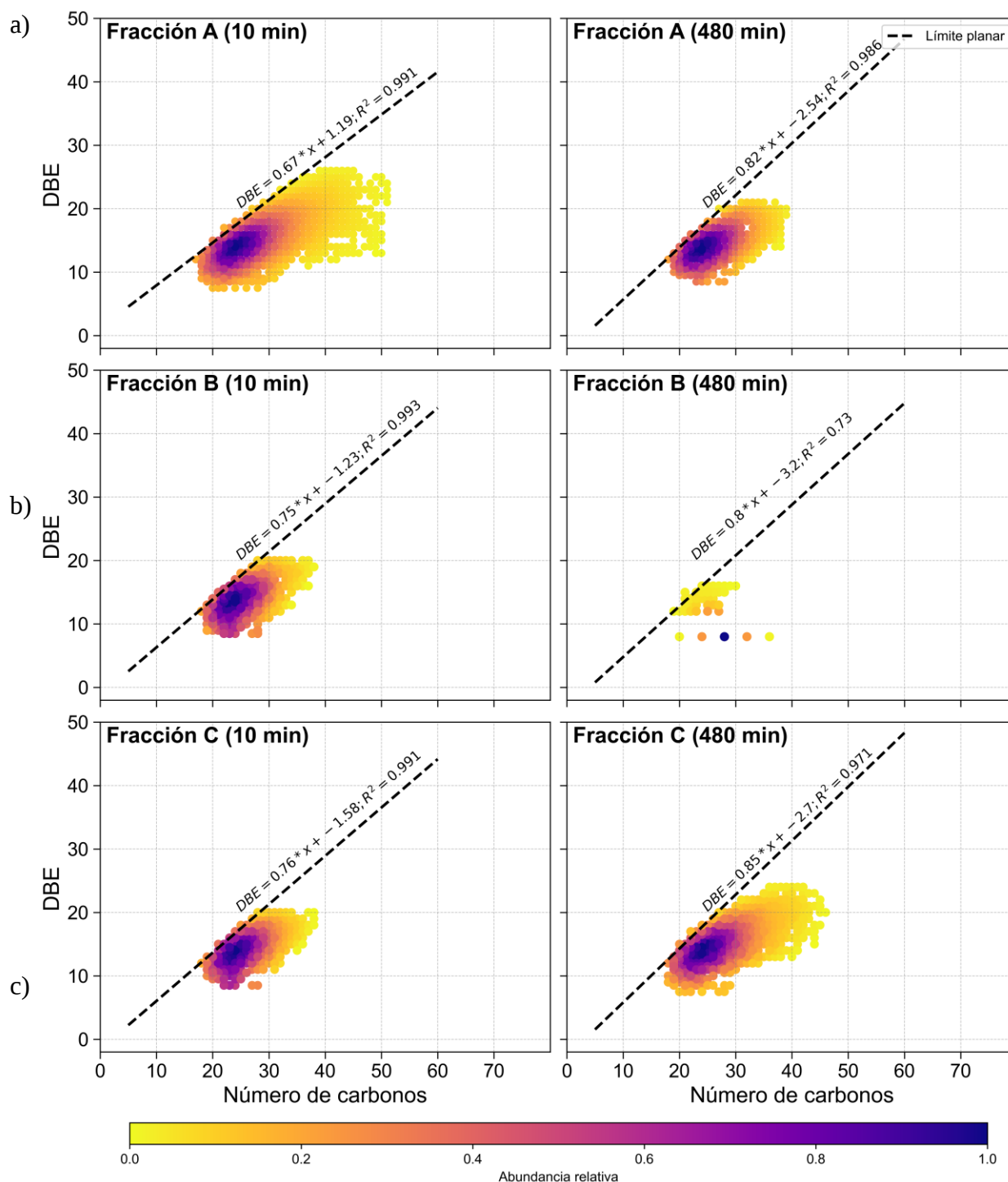
En todas las fracciones (A, B y C) se observaron cambios significativos en los máximos carbonos y DBE, en las pruebas con 10 y 480 minutos de mezcla. En la fracción A (Figura 22a) aunque en los 10 minutos de mezcla se registraron moléculas con carbonos mayores a 40 y DBE mayores a 25, luego de 480 minutos de mezcla estas moléculas no se registraron. No obstante, la mayor abundancia relativa en ambos casos se mantuvo de los 20 a 30 carbonos y de 10 a 20 DBE aproximadamente.

En la fracción B (Figura 22b) con 10 minutos de mezcla se registraron moléculas con 20 a 40 carbonos y de 8 a 20 DBE aproximadamente, con la mayor abundancia relativa de los 20 a 30 carbonos y de 8 a 17 DBE aproximadamente. Sin embargo, luego de 480 minutos de mezcla el rango de número de carbonos y DBE en las moléculas disminuyó drásticamente, con registros puntuales en 8 DBE y de 20 a 38 carbonos aproximadamente, así como de 12 a 16 DBE y 20 a 30 carbonos, con la máxima abundancia relativa en 28 carbonos y 8 DBE aproximadamente.

En la fracción C (Figura 22c) de los 10 a 480 minutos de mezcla se observó el aumento en el rango de número de carbonos y DBE. Con 10 minutos de mezcla los carbonos estuvieron de 20 a 40 y los DBE de 8 a 20 aproximadamente; pero luego de los 480 minutos de mezcla el rango aumentó hasta 45 carbonos y 25 DBE aproximadamente.

Figura 22.

DBE Vs Número de Carbonos, clase N. Pruebas de crudo liviano y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



Aunque en ambos casos la mayor abundancia se registró de nuevo de los 20 a 30 carbonos y de 10 a 20 DBE, de los 10 a 480 minutos de mezcla se observó la disminución en la abundancia relativa de moléculas con DBE menores a 10.

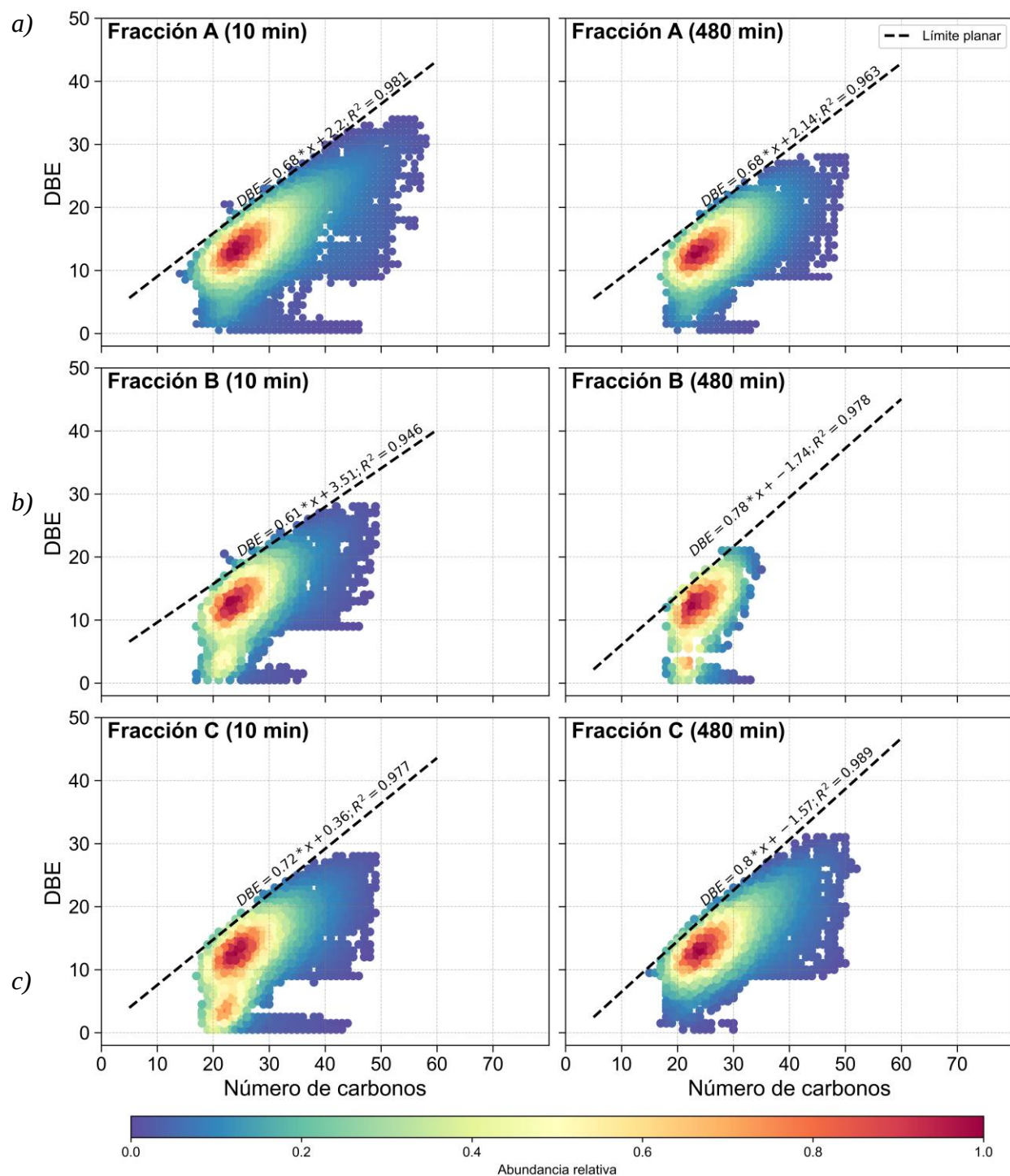
En la Figura 23 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase O en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En todas las fracciones y tiempos de mezcla la mayor abundancia relativa se registró de 20 a 30 carbonos y de 10 a 20 DBE; sin embargo, se observaron variaciones en los rangos de número de carbonos y DBE a través del tiempo de mezcla. En la fracción A (Figura 23a) con 10 minutos de mezcla el máximo número de carbonos y DBE fue hasta aproximadamente 60 y 35 aproximadamente; pero luego de 480 minutos de mezcla este rango se redujo hasta 50 carbonos y 28 DBE aproximadamente.

En la fracción B (Figura 23b) con 10 minutos de mezcla se registraron moléculas con hasta 50 carbonos y 30 DBE aproximadamente; sin embargo, luego de 480 minutos de mezcla este rango se redujo hasta 35 carbonos y 21 DBE aproximadamente. Adicionalmente, se evidenció el aumento en la abundancia relativas de moléculas con 12 carbonos y 4 DBE aproximadamente.

En la fracción C (Figura 23c) de los 10 a 480 minutos de mezcla se registró un leve aumento en los máximos carbonos y DBE, pasando de menos de 50 carbonos a más de 50 en algunos casos y de menos de 30 DBE hasta más de 30. Adicionalmente, se evidenció la disminución de la abundancia relativa de moléculas de 20 a 25 carbonos y menos de 5 DBE.

Figura 23.

DBE Vs Número de Carbonos, clase O. Pruebas de crudo liviano y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



En la Figura 24 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase O₂ en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En la fracción A (Figura 24a) con ambos tiempos de mezcla la mayor abundancia relativa se presentó de 20 a 30 carbonos y de 10 a 20 DBE, sin embargo, de los 10 minutos a 480 minutos de mezcla el máximo número de carbonos se redujo de entre 55 a 35 y el máximo DBE de 30 a 23 aproximadamente.

En la fracción B (Figura 24b) con 10 minutos de mezcla el rango de carbonos fue principalmente de 18 a 35 mientras que de DBE fue de 10 a 22 principalmente, con algunos registros dispersos en 2 y 7 DBE; siendo la mayor abundancia relativa de los 20 a 30 carbonos y de los 10 a 20 DBE. Luego de 480 minutos de mezcla, se observó una significativa reducción del rango de carbonos y DBE de las moléculas, con registros solo de 15 a 25 carbonos y alrededor de 2 y 14 DBE aproximadamente y la mayor abundancia relativa alrededor de los 10 carbonos y 2 DBE.

En la fracción C (Figura 24c) la mayor abundancia relativa se observó de nuevo de los 20 a 30 carbonos y de los 10 a 20 DBE con ambos tiempos de mezcla; sin embargo, de los 10 a 480 minutos se observó el aumento del máximo número de carbonos, pasando de 38 a 48 aproximadamente y de DBE, pasando de 21 a 29 aproximadamente; así como en la abundancia relativa de moléculas cercanas a los 30 carbonos y 20 DBE.

En la Figura 25 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase S en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla.

Figura 24.

DBE Vs Número de Carbonos, clase O₂. Pruebas de crudo liviano y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.

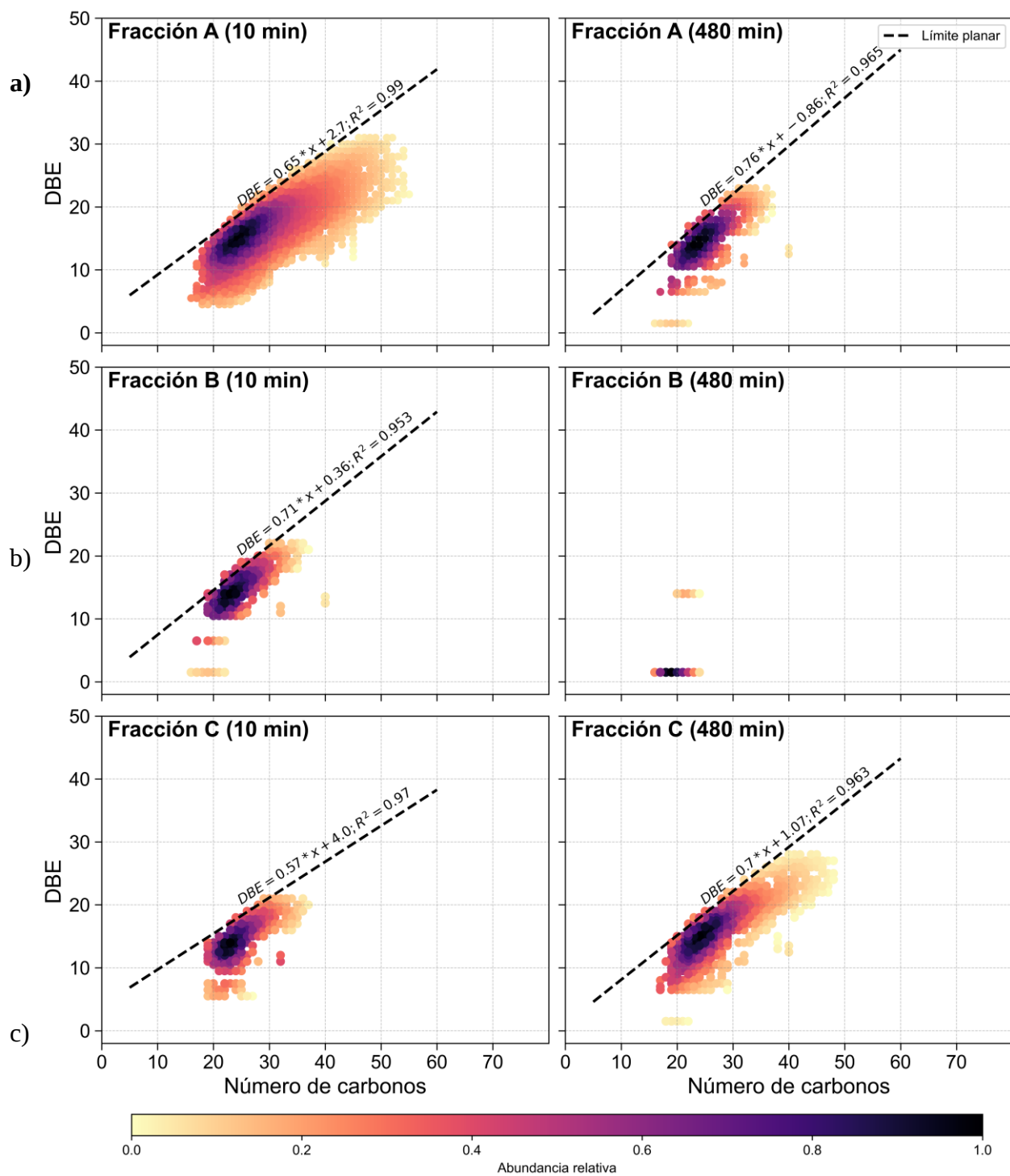
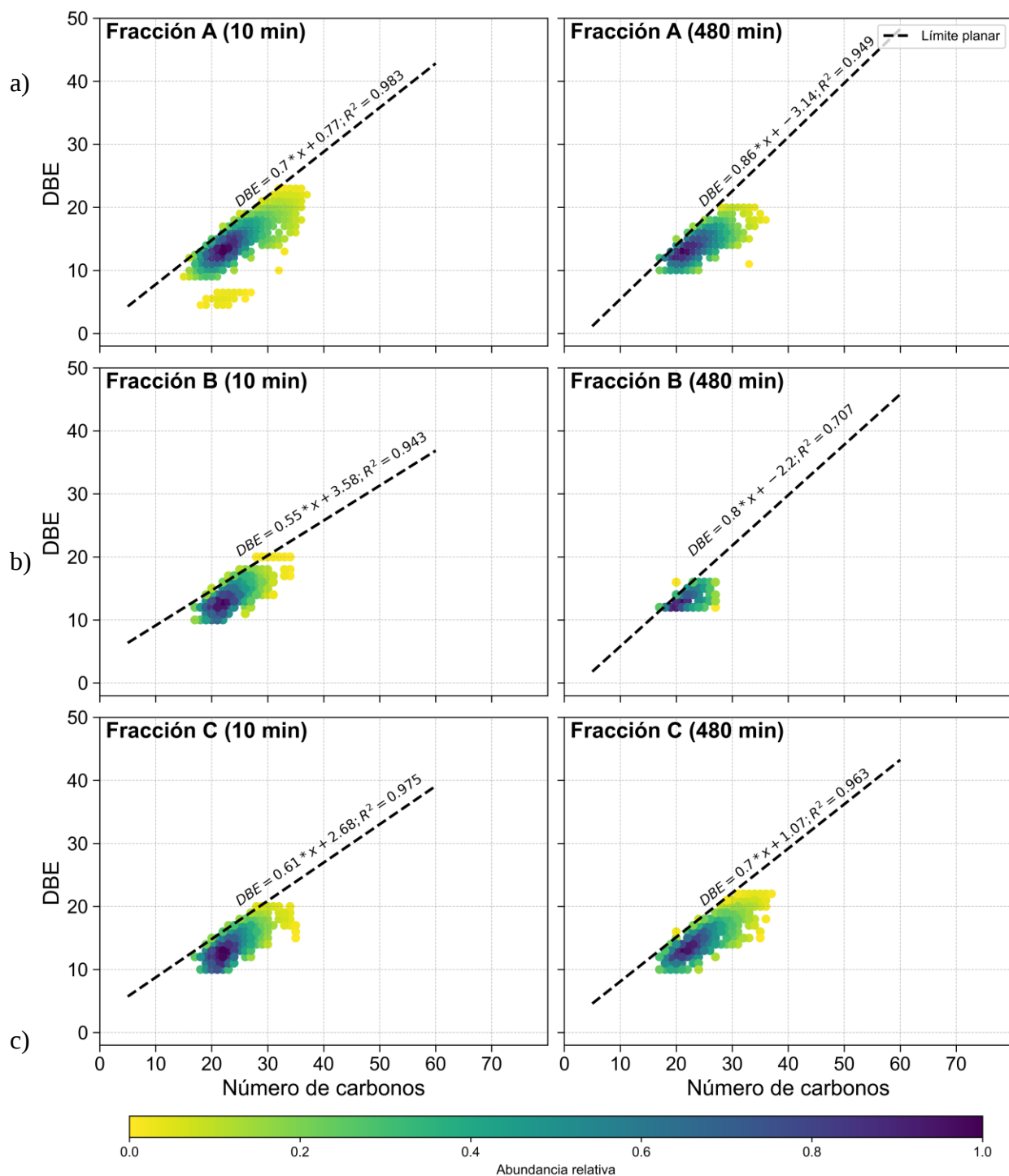


Figura 25.

DBE Vs Número de Carbonos, clase S. Pruebas de crudo liviano y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



En todos las fracciones y tiempos de mezcla la mayor abundancia relativa se observó de los 20 a 25 carbonos y de los 10 a 15 DBE aproximadamente. En la fracción A (Figura 25a) de los 10 a 480 minutos de mezcla se observó la reducción del rango de número de DBE, que pasó de entre 5 y 23 a entre 10 y 20.

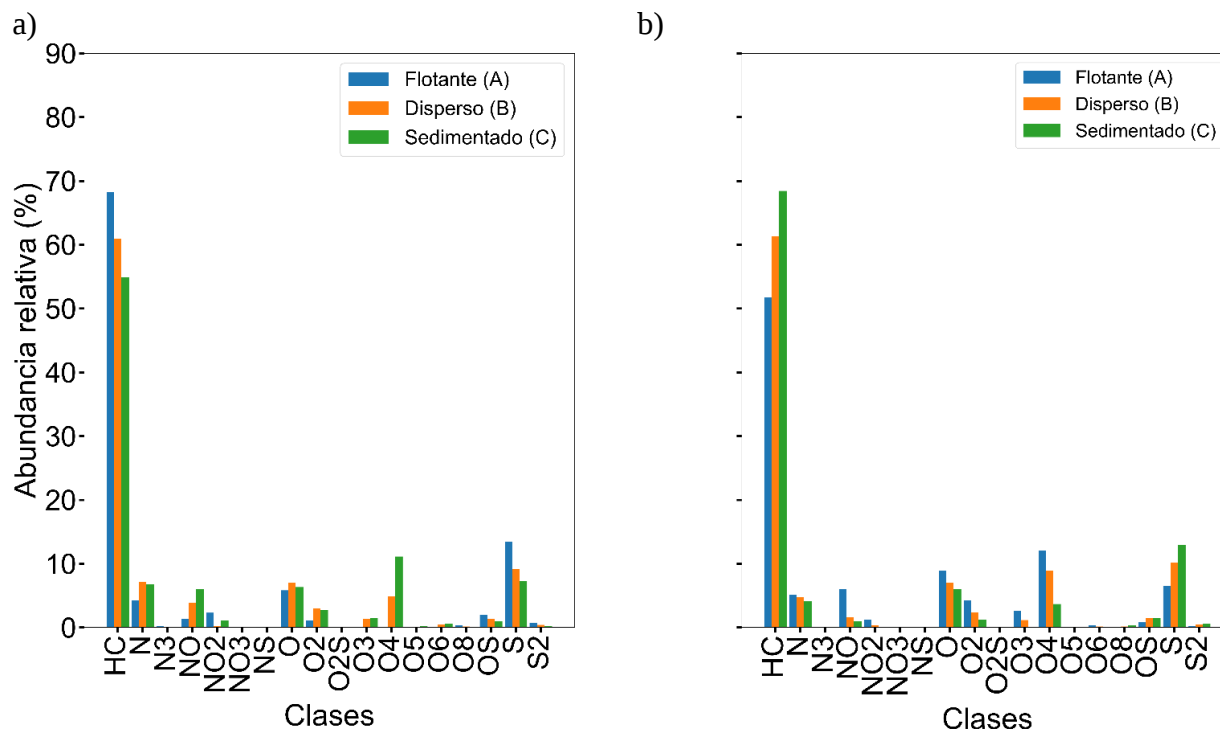
En la fracción B (Figura 25b) de los 10 a 40 minutos de mezcla se redujo el rango de carbonos de entre 15 y 35 a entre 15 y 27 aproximadamente; así mismo, se redujo el DBE de entre 10 y 20 a entre 12 y 17. Con la fracción C (Figura 25c) con el aumento de tiempo de mezcla aumentó también en rango de DBE, de entre 10 y 20 hasta entre 10 y 23.

4.3.2.3. Crudo pesado. El análisis de los resultados obtenidos para las pruebas con crudo pesado y las partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm), además de las moléculas HC, se evidenció la presencia de 17 clases de heteroátomos (CH, N, N₃, NO, NO₂, NO₃, NS, O, O₂, O₂S, O₃, O₄, O₅, O₆, O₈, OS, S, S₂).

En la Figura 26 se observa que las clases más abundantes con los dos tiempos de mezcal fueron HC, N, NO, O, O₂, O₄ y S. En las pruebas con 10 minutos de mezcla, en la fracción A se presentó mayor abundancia de las clases HC, OS, S y S₂; en la fracción B se observó mayor abundancia relativa de las clases N, O y O₂ y finalmente en fracción C la mayor abundancia fue de NO, O₃ y O₄. Luego de 480 minutos de mezcla (Figura 26b) las proporciones cambiaron y en la fracción A se registró la mayor abundancia de la mayoría de los heteroátomos (N, NO, NO₂, O, O₂, O₃ y O₄), mientras que en la fracción C se registró la mayor abundancia de las clases HC, OS y S.

Figura 26.

Abundancia relativa de clases de hidrocarburo por fases, en las pruebas con crudo pesado con partículas de 250 – 425 μm de diámetro.



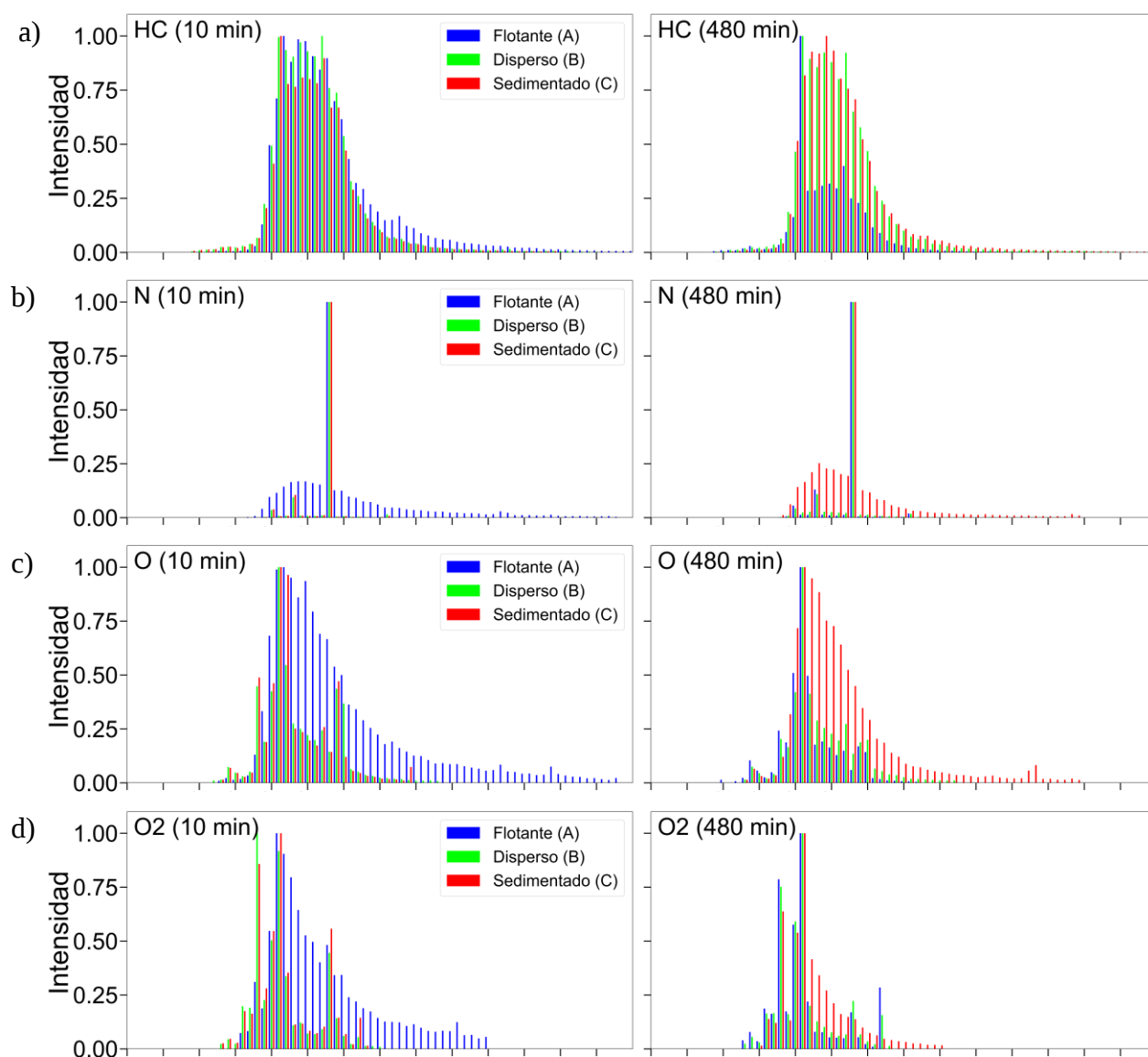
Nota. a) 10 minutos de mezcla y b) 480 minutos de mezcla.

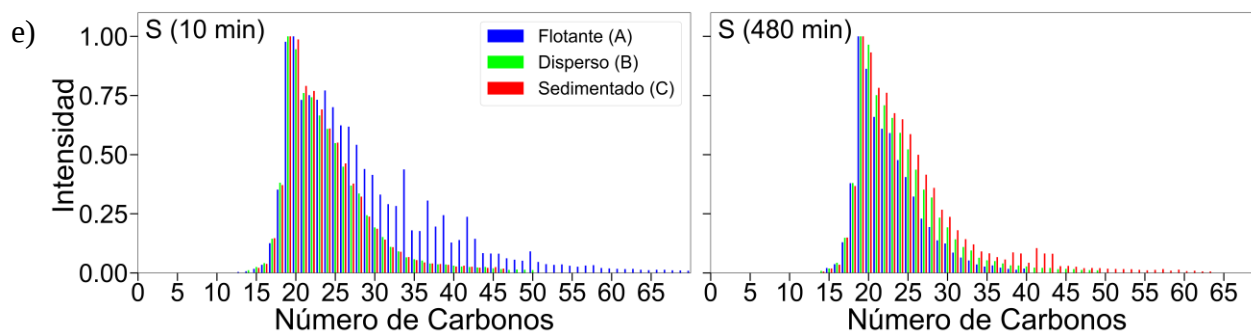
En la Figura 27 se presentan las gráficas de número de carbonos Vs intensidad para las clases HC, N, O, O₂ y S en las pruebas con crudo pesado y las partículas de mayor tamaño, con 10 y 48 minutos de mezcla. Con casi todos los heteroátomos la mayor intensidad se registró entre los 20 y 30 números de carbonos, pero en cada clase la magnitud de la intensidad varió para cada fracción (A, B o C) y tiempo de mezcla; la excepción fue la clase S, donde la mayor intensidad se registró desde los 19 hasta los 25 números de carbonos.

En la clase HC (Figura 27a) con 10 minutos de mezcla se registraron valores de intensidad desde los 10 números de carbonos hasta 80 aproximadamente en la fracción A (flotante) y hasta a 60 números de carbonos aproximadamente en las fracciones B (disperso) y C (sedimentado).

Figura 27.

Número de Carbonos Vs Intensidad de clases de heteroátomos en pruebas con crudo pesado.





De los 10 a 19 números de carbonos la mayor intensidad se registró en la fracción B, seguida de C y finalmente A; de los 20 a 25 números de carbono la mayor intensidad se registró en las fracciones A y B, con valores cercanos entre ellos; de los 25 a los 30 números de carbono la intensidad en las tres fracciones fue similar y finalmente de los 31 en adelante la mayor intensidad se observó en la fracción A. Luego de 480 minutos de mezcla, hasta los 15 números de carbonos la intensidad en las fracciones A y B fueron similares entre ellas y las mayores; de los 16 a 70 números de carbonos las intensidades registradas en B y C fueron las mayores, con valores similares entre ellos, mientras que las intensidades registradas en la fracción A fueron significativamente menores y solo se observaron hasta los 50 números de carbonos aproximadamente, excepto en el número de carbonos 21, donde la mayor intensidad se registró en las fases A y B, con valores similares entre ellos.

En la clase N (Figura 27b) con 10 minutos de mezcla se registraron valores de intensidad de los 15 hasta aproximadamente 70 números de carbonos, y en casi todos, la mayor intensidad se reportó en la fracción A y significativamente menor en las fracciones B y C; excepto en el número de carbonos 28, donde la intensidad en las 3 fracciones (A, B y C) fue la más alta y similar entre ellos. Luego de 480 minutos de mezcla la mayor intensidad en todos los números de carbono se

registró en la fracción C y las fracciones B y A fueron significativamente menores y similares entre ellas, con excepción de nuevo del número de carbonos 28.

Con la clase O (Figura 27c) luego de 10 minutos de mezcla se registraron datos desde 13 números de carbonos hasta 68 en la fracción A, 43 en la fracción B y 40 en la fracción C. De los 13 a 21 números de carbonos la intensidad en las tres fracciones fue similar, con algunas excepciones como en el número de carbonos 14 y 19 donde fue mayor la intensidad en las fracciones B y C. A partir del número de carbonos 22 las mayores intensidades se registraron en la fracción A, mientras que las intensidades de las fracciones B y C fueron significativamente menores, pero similares entre ellas. Luego de 480 minutos de mezcla se mantuvieron las similitudes en la intensidad de las tres fracciones de los 13 a 21 números de carbonos, pero de los 22 hasta los 6 números de carbonos las mayores intensidades se registraron en la fracción C, seguida de la fracción B con registros medios de intensidad hasta los 42 números de carbonos y finalmente las intensidades menores en la fracción C, hasta los 37 números de carbonos.

En el caso de la clase O₂ (Figura 27d), con 10 minutos de mezcla se registraron datos de intensidad desde los 14 hasta 50 números de carbonos en la fracción A y hasta los 35 en la fracción B y C. De los 13 a 21 números de carbonos la intensidad de las tres fracciones fue similar. Con excepción de los números de carbonos 16, 17 y 18, donde la intensidad de las fracciones B y C fue mayor. De los 22 números de carbonos en adelante, las mayores intensidades se registraron en la fracción A, excepto en el número de carbonos 28 donde la mayor intensidad se registró en la fracción C. Luego de 480 minutos de mezcla se mantuvieron las intensidades similares en las tres fracciones de los 13 a 21 números de carbono, pero de ahí en adelante las mayores intensidades se

registraron en la fracción C, hasta los 40 números de carbonos, con excepción del número de carbonos 28 y 32 donde las mayores intensidades se registraron en las fracciones A y B.

Con la clase S (Figura 27e) con 10 minutos de mezcla se registraron datos de intensidad desde los 13 hasta los 70 números de carbonos en la fracción A, hasta los 50 números de carbonos con la fracción B y hasta los 42 números de carbonos con la fracción C. De los 13 a los 23 números de carbonos la intensidad de las tres fracciones fue similar entre ellas y a partir del número de carbonos 24 las mayores intensidades se registraron en la fracción A; mientras que las intensidades en las fracciones B y C fueron menores pero similares entre ellas. Con 480 minutos de mezcla se mantuvieron las intensidades similares entre las tres fracciones de los 13 a 21 números de carbonos y a partir de los 22 números de carbonos las mayores intensidades se registraron en la fracción C, seguida de cerca por la fracción B y finalmente la fracción A.

En la Figura 28 se presenta la intensidad de DBE para las clases HC, N, O, O₂ y S en las pruebas con crudo pesado y las partículas de mayor tamaño, con 10 y 48 minutos de mezcla. En el caso de la clase HC (Figura 28a) los picos de intensidad se presentaron entre 6 y 10 DBE aproximadamente y cerca de los 12 DBE.

Hasta los 10 minutos de mezcla la intensidad de DBE en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, pero luego de 480 minutos de mezcla la intensidad de DBE en la fracción A (flotante) disminuyó hasta ser la menor en la mayoría de los casos, mientras que los valores de intensidad en las fracciones B y C fueron notoriamente mayores y similares entre ellos.

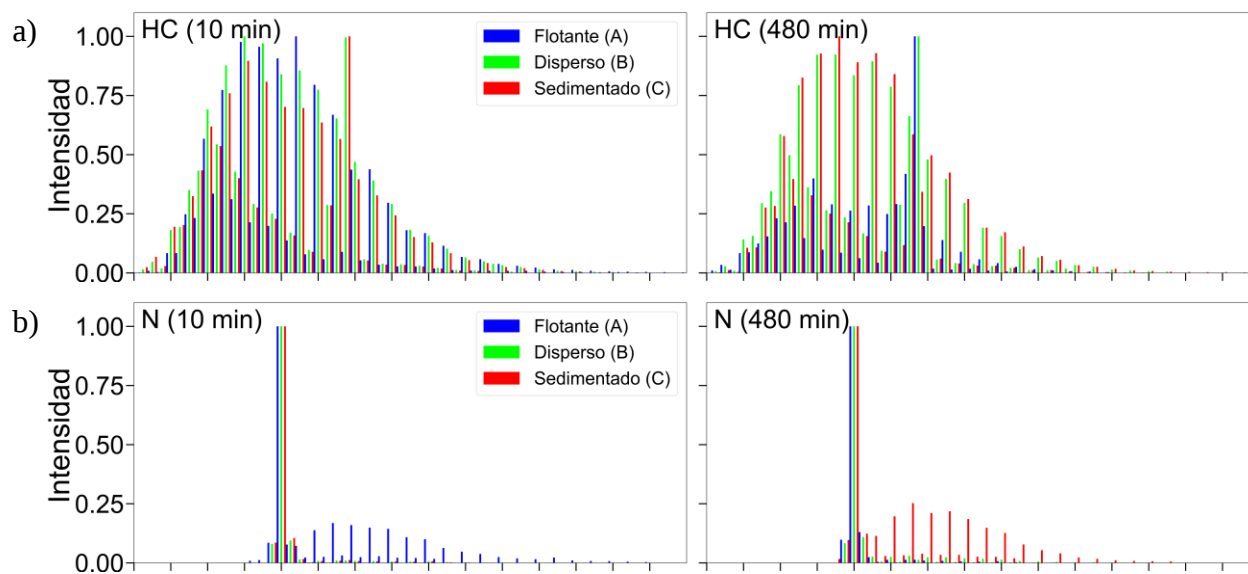
Con la clase N (Figura 28b) la mayor intensidad se presentó en DBE 8 y fue igual en las tres fracciones; sin embargo, su persistencia en los dos tiempos de mezcla podría indicar que se trata de una contaminación, por lo que no se consideró para el análisis. Los picos de intensidad de DBE se observaron entre 10 y 12 con los dos tiempos de mezcla. Con 10 minutos de mezcla las

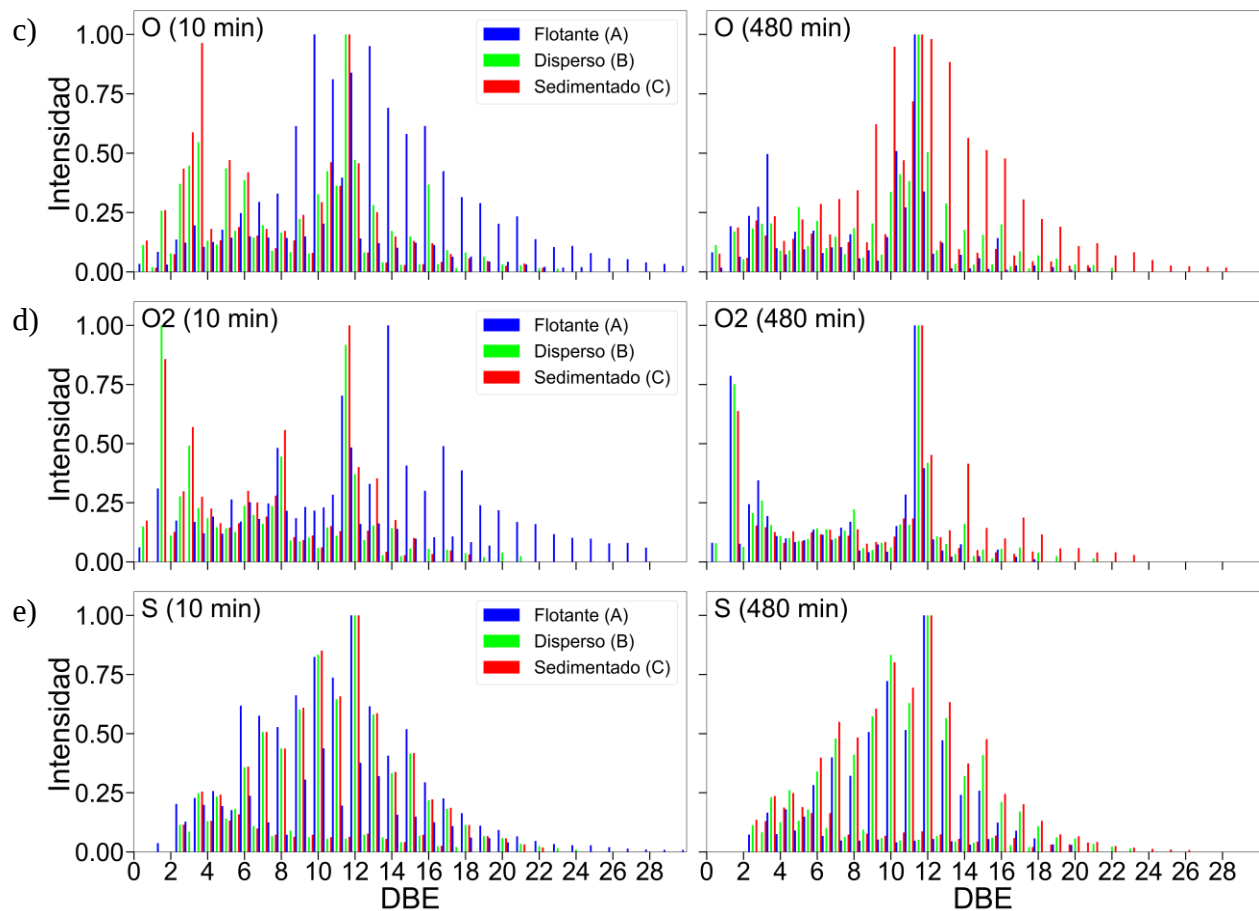
mayores intensidades se registraron en la fracción flotante (A) y las menores en la fracción sedimentada (C); sin embargo, luego de los 480 minutos de mezcla esta relación se revirtió y las mayores intensidades se registraron en la fracción sedimentada (C).

En el caso de la clase O (Figura 28c), con 10 minutos de mezcla se registraron dos zonas de picos de intensidad de DBE. De 0 y 6 DBE las mayores intensidades se registraron en la fracción B (dispersa) y sedimentada (C), con los picos máximos cerca a los 2 DBE.

Figura 28.

DBE Vs Intensidad de clases de heteroátomos en pruebas con crudo pesado.





De 6 DBE en adelante las mayores intensidades se registraron en la fracción flotante (A), con sus máximos entre 10 y 12 DBE. Luego de 480 minutos de mezcla, antes de los 6 DBE las intensidades en las fracciones B y C fueron similares; si embargo de 6 DBE en adelante las mayores intensidades de DBE se observaron en la fracción C con valores máximos entre 10 y 12 DBE.

Con la clase O₂ (Figura 28d), con 10 minutos de mezcla las mayores intensidades entre 0 y 8 DBE se registraron predominantemente en las fracciones B y C; sin embargo, de 8 DBE en adelante los valores más altos de intensidad se observaron predominantemente en la fracción A, con su máximo en 14 DBE. Luego de 480 minutos de mezcla, hasta los 12 DBE la intensidad en las tres fracciones (A, B y C) fue similar, con una ligera superioridad en las fracciones A y B y

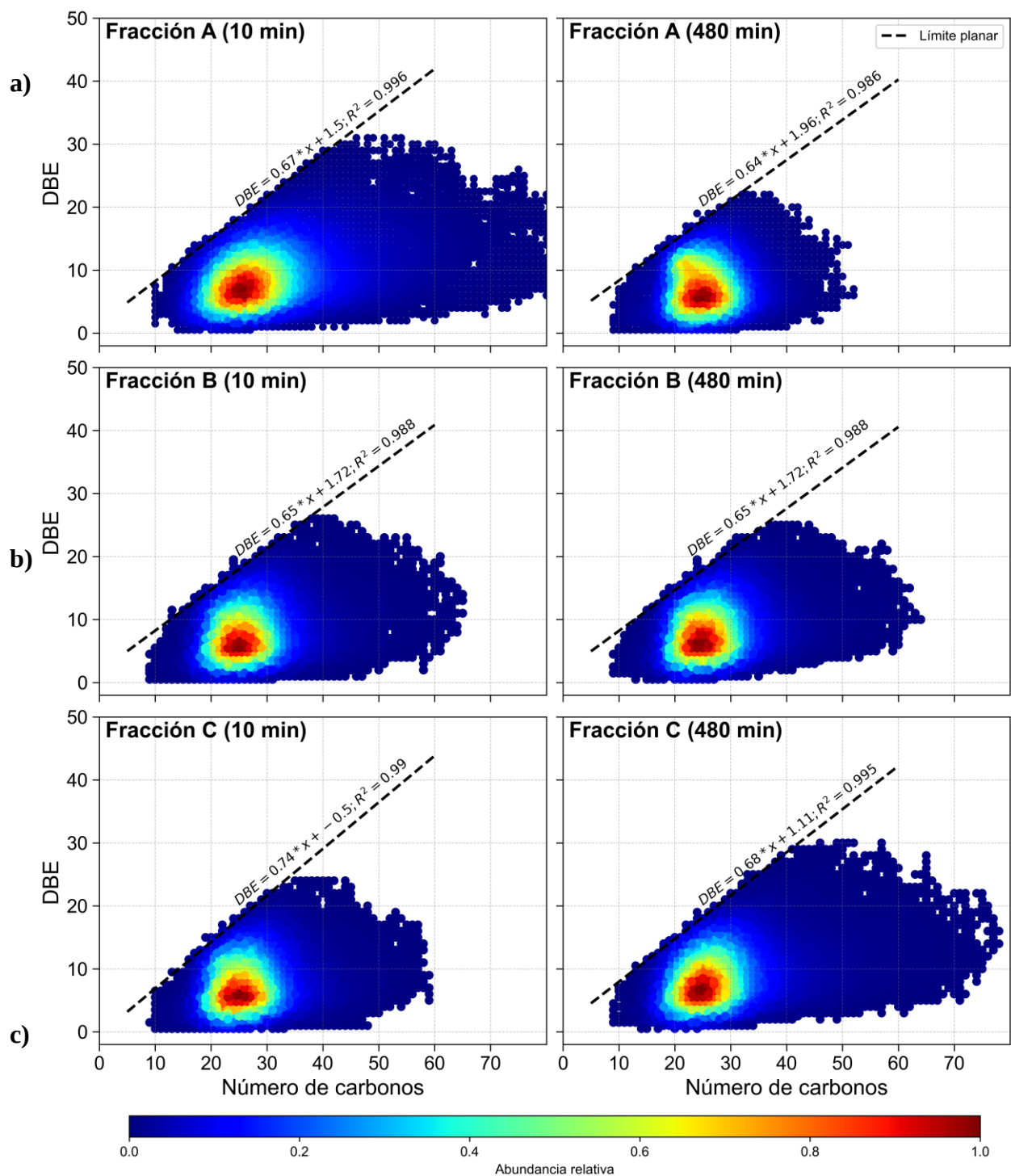
máximas cerca de los 2 y 12 DBE; no obstante, de 12 DBE en adelante las mayores intensidades se observaron en la fracción C (sedimentada).

En la clase S (Figura 28e) los mayores valores de intensidad se registraron entre 10 y 12 DBE, con los dos tiempos de mezcla y el comportamiento de las tres fracciones fue similar; sin embargo, con 10 minutos de mezcla las intensidades en la fracción A fueron ligeramente mayores y C ligeramente menores, mientras que con 480 minutos de mezcla esto se revirtió y se observó el aumento de las intensidades en la fracción C y disminución en la fracción A.

En la Figura 29 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase HC en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En todos los casos, la mayor abundancia relativa se presentó entre los 20 y 30 carbonos y de los 5 a 10 DBE. En la fracción A (Figura 29a) con 10 minutos de mezcla se presentaron moléculas con más de 80 carbonos y hasta 30 DBE; sin embargo, luego de 480 minutos de mezcla el número máximo de carbonos se redujo a 50 y el DBE a 20.

Figura 29.

DBE Vs Número de Carbonos, clase HC. Pruebas de crudo pesado y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



En la fracción B (Figura 29b) el rango de números de carbonos y DBE fue similar con los dos tiempos de mezcla, siendo de 9 a 65 carbonos y de 1 a 25 DBE aproximadamente. No obstante, en la fracción C (Figura 29c) estos rangos aumentaron con el tiempo de mezcla. Con 10 minutos

el número máximo de carbonos fue de 60 y de DBE de 24 aproximadamente y luego de 480 minutos de mezcla incrementaron a 78 carbonos y 30 DBE.

En la Figura 30 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase N en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En la fracción A (Figura 30a) de los 10 a 480 minutos de mezcla se observó la disminución del máximo número de carbonos de 68 a 35 aproximadamente, y del DBE, que pasó de 28 a 19 aproximadamente. Adicionalmente, la mayor abundancia relativa también varió; con 10 minutos de mezcla fue alrededor de 25 a 30 carbonos y de 10 a 15 DBE, mientras que con 480 minutos de mezcla se posicionó entre los 8 y 10 DBE.

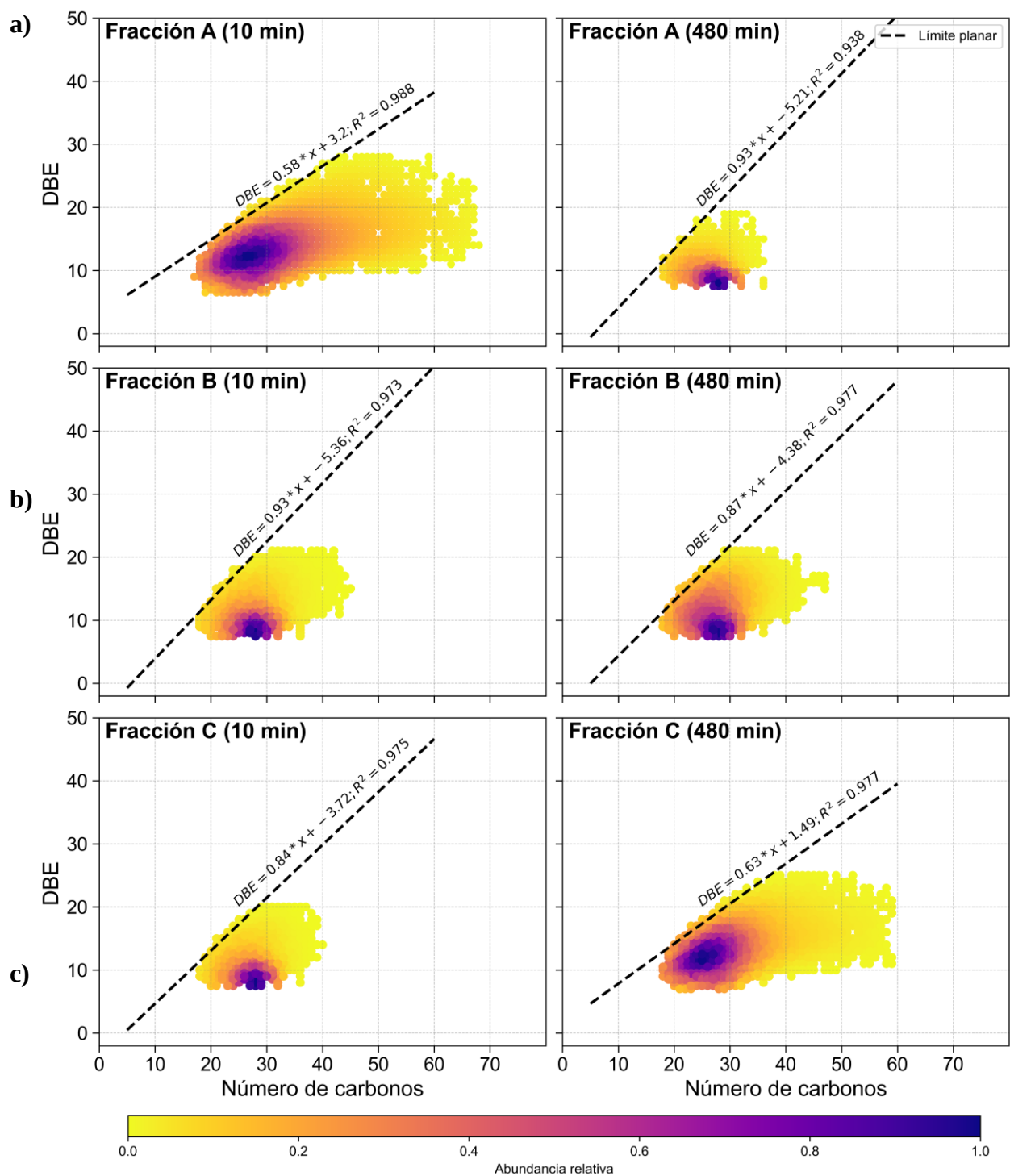
En la fracción B (Figura 30b) los rangos de número de carbonos (18 a 45 aproximadamente) y DBE (8 a 21 aproximadamente) no variaron con el aumento del tiempo de mezcla.

Por otra parte, la mayor abundancia relativa en los dos tiempos de mezcla se identificó de los 25 a 30 carbonos y de 8 a 10 DBE aproximadamente; sin embargo, se registró un aumento en la abundancia relativa de moléculas de los 20 a 30 carbonos y de 10 a 15 DBE luego de los 480 minutos de mezcla.

En la fracción C (Figura 30c) con el aumento del tiempo de mezcla se observó un incremento en el rango de carbonos y DBE de las moléculas presentes. De un máximo de 40 carbonos y 20 DBE en los primeros 10 minutos de mezcla, luego de 480 minutos aumentaron a 6 carbonos y 25 DBE.

Figura 30.

DBE Vs Número de Carbonos, clase N. Pruebas de crudo pesado y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



Adicionalmente, la mayor abundancia relativa varió de entre 25 a 30 carbonos y 28 a 10 DBE aproximadamente en los primeros 10 minutos de mezcla, a de 20 a 30 carbonos y 10 a 25 DBE aproximadamente, luego de los 480 minutos de mezcla

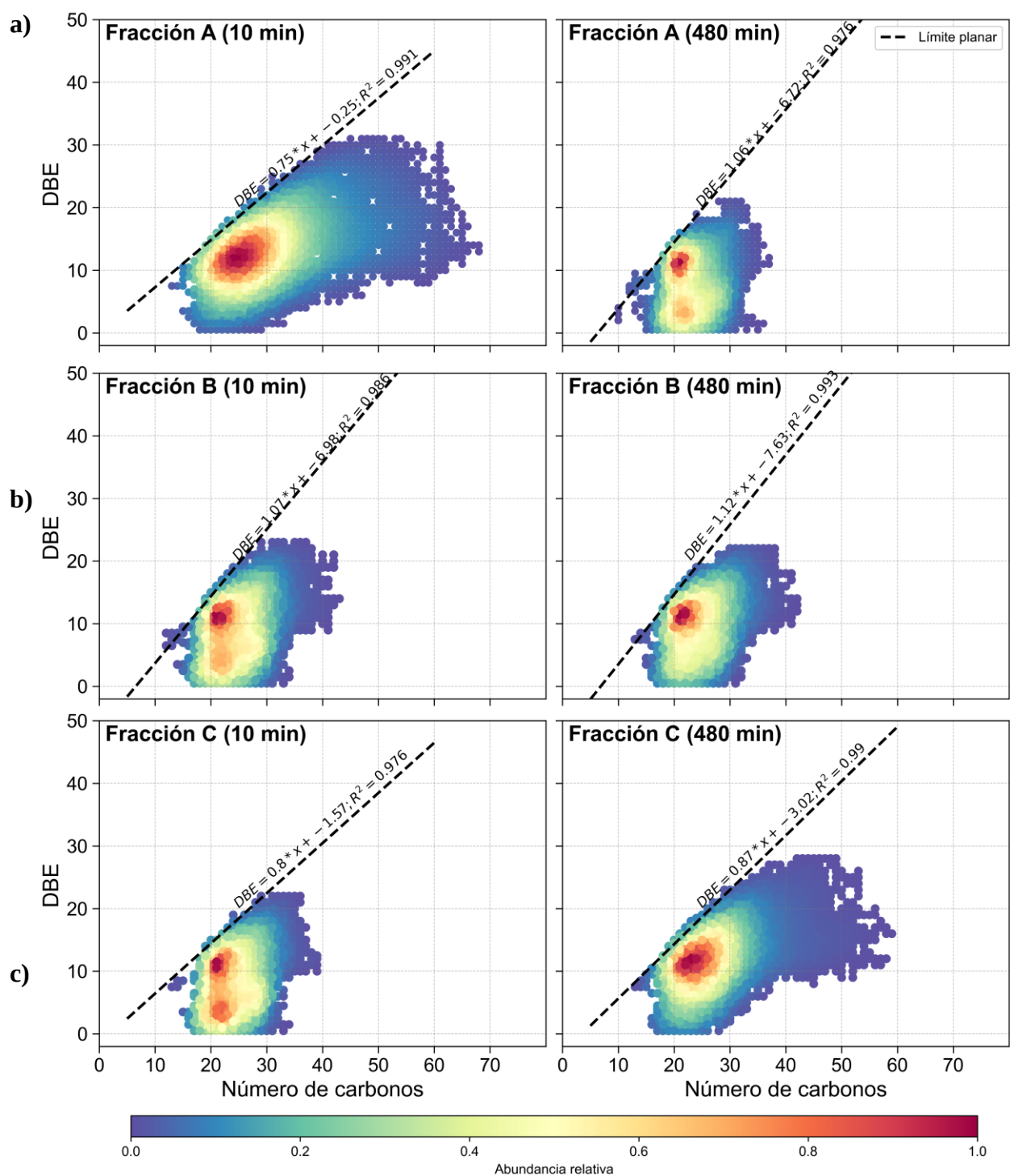
En la Figura 31 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase O en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En la fracción A (Figura 31a) con el aumento del tiempo de mezcla se observó una disminución en el rango de número de carbonos y DBE. Con 10 minutos de mezcla el número de carbonos fue de 15 a 65 y los DBE de 1 a 31 aproximadamente, pero luego de los 480 minutos de mezcla, el número de carbonos se redujo a entre 10 y 35 y los DBE a entre 1 y 20 aproximadamente. Por otra parte, la mayor abundancia cambió; con 10 minutos de mezcla se ubicó de 20 a 30 carbonos y de 8 a 15 DBE aproximadamente, no obstante, con 480 minutos de mezcla la mayor abundancia se concentró alrededor de 21 carbonos y 12 DBE aproximadamente, y se registró el aumento en la abundancia de moléculas con 20 a 30 carbonos y menos de 10 DBE.

En la fracción b (Figura 31b) el rango de carbonos (11 a 44 aproximadamente) y DBE (1 a 23 aproximadamente) fue similar con los dos tiempos de mezcla. Aunque con los dos tiempos de mezcla la mayor abundancia relativa fue similar y se ubicó alrededor de 12 carbonos y 12 DBE, de los 10 a 480 minutos de mezcla se evidenció la disminución en la abundancia de moléculas con 20 a 23 carbonos y menos de 10 DBE.

En la fracción C (Figura 31c) de los 10 a 480 minutos de mezcla el rango de número de carbonos aumentó de entre 15 y 40 a entre 15 y 60; así mismo, el DBE aumentó de entre 1 y 23 a entre 1 y 28 aproximadamente. Adicionalmente, con 480 minutos de mezcla se observó la disminución de la abundancia relativa de moléculas de 20 a 23 carbonos y de menos de 10 DBE.

Figura 31.

DBE Vs Número de Carbonos, clase O. Pruebas de crudo pesado y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) con 10 y 480 minutos de mezcla.



En la Figura 32 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase O_2 en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla. En la fracción A (Figura 32a) con el aumento del tiempo de mezcla se evidenció la reducción del

rango de número de carbonos y DBE. De los 10 a 480 minutos de mezcla el rango de carbonos bajó de entre 15 y 50 a entre 15 y 32 aproximadamente; mientras que los DBE bajaron de entre 1 y 28 a entre 1 y 18 aproximadamente. Adicionalmente, con el aumento del tiempo de mezcla la mayor abundancia cambió de entre 20 y 30 carbonos y DBE, a entre 18 y 22 carbonos y de 1 a 13 DBE.

En la fracción B (Figura 32b) los rangos de carbonos (15 a 25) y de DBE (1 a 20) fue similar con los dos tiempos de mezcla. Aunque la mayor abundancia relativa en ambos casos fue similar, de 8 a 12 carbonos y de 1 a 12 DBE, luego de 480 minutos de mezcla se registró la disminución de la abundancia relativa alrededor de los 20 carbonos y menos de 5 DBE.

En la fracción C (Figura 32c) de los 10 a 480 minutos de mezcla el rango de número de carbonos aumentó de entre 15 y 34 a entre 15 y 40 aproximadamente; así mismo, los DBE aumentaron de entre 1 y 28 a entre 2 y 23 aproximadamente. Adicionalmente, la mayor abundancia relativa pasó de estar entre 7 y 13 carbonos y entre 1 y 12 DBE aproximadamente, a concentrarse alrededor de los 20 carbonos y 12 DBE.

En la Figura 33 se presenta la relación de número de carbonos y DBE para la clase S en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) luego de 10 y 480 minutos de mezcla.

Figura 32.

DBE Vs Número de Carbonos, clase O₂. Pruebas de crudo pesado y partículas de mayor tamaño (250 – 425 µm) con 10 y 480 minutos de mezcla.

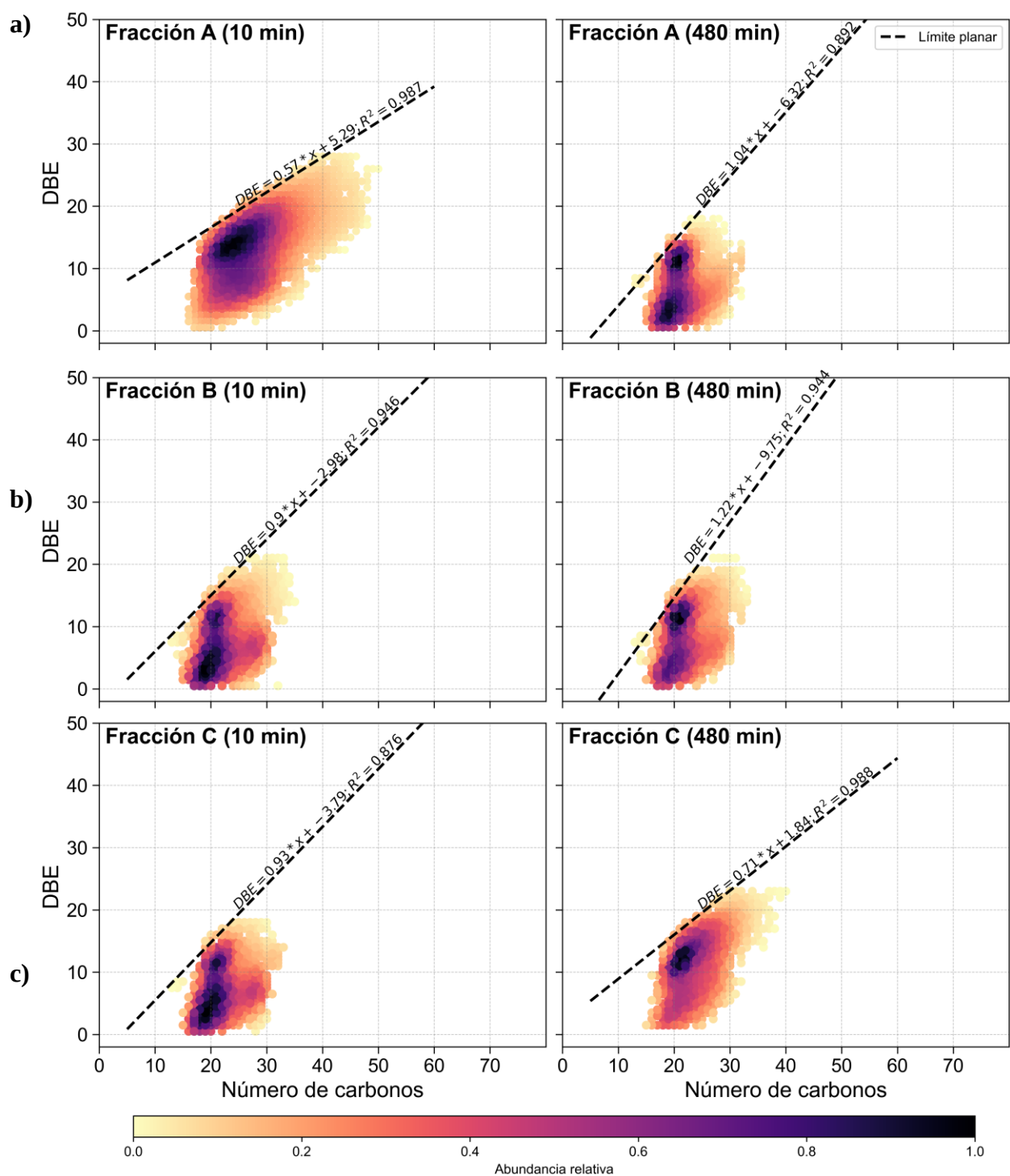
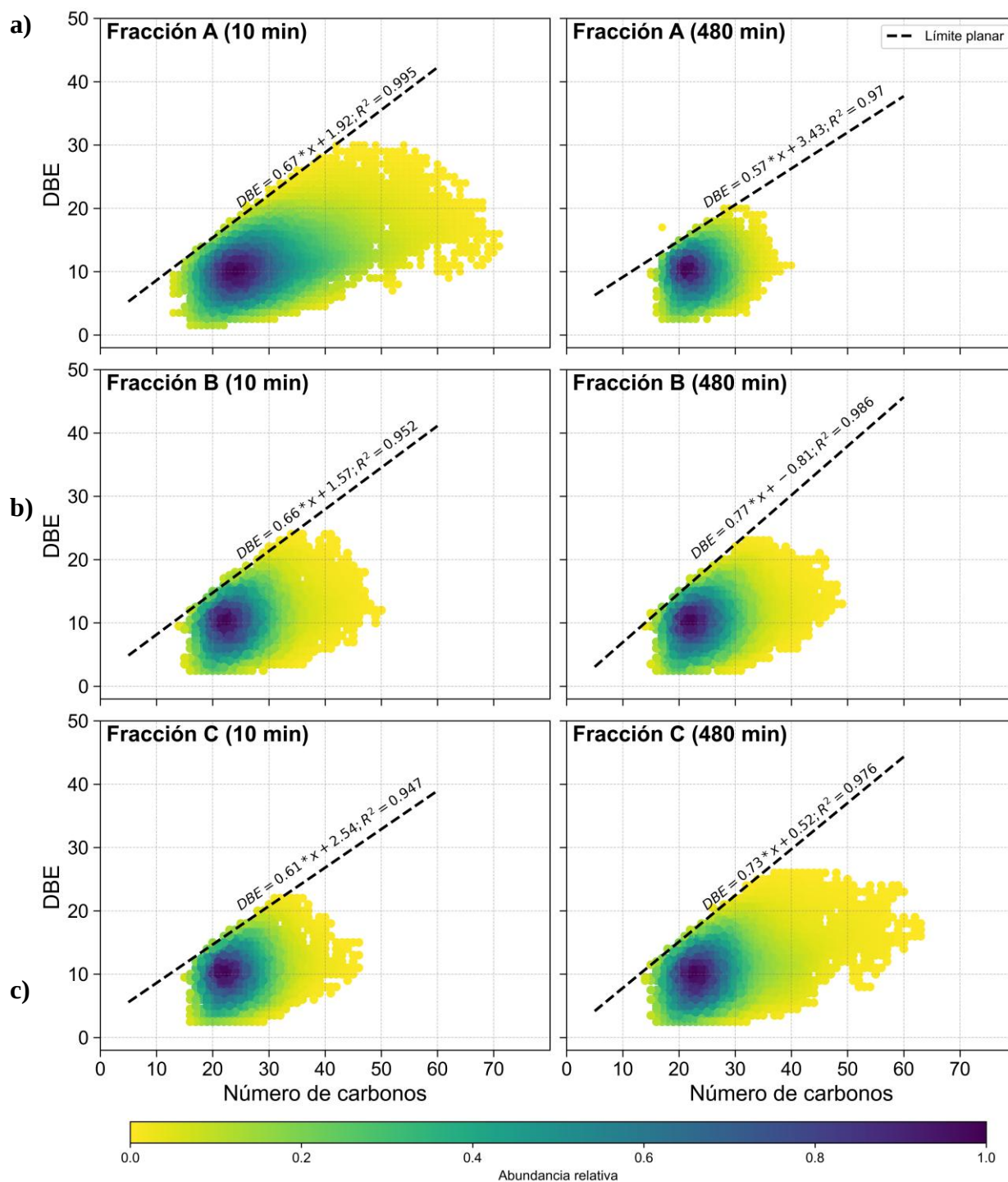


Figura 33.

DBE Vs Número de Carbonos, clase S. Pruebas de crudo pesado y partículas de mayor tamaño (250 – 425 μ m) con 10 y 480 minutos de mezcla.



En todos los casos, la mayor abundancia relativa se registró de 20 a 30 carbonos y de 5 a 15 DBE aproximadamente. En la fracción A (Figura 33a) el rango de número de carbonos

disminuyó de entre 12 y 71 a entre 16 y 40 aproximadamente; así mismo, los DBE disminuyeron de entre 2 y 31 a entre 3 y 20 aproximadamente.

En la fracción B (Figura 33b) los rangos de número de carbonos (15 a 50 aproximadamente) y DBE (3 a 25 aproximadamente) fueron similares con los dos tiempos de mezcla. Sin embargo, en la fracción C (Figura 33c) con el aumento del tiempo de mezcla se registró el aumento de los rangos de número de carbonos, de entre 15 y 45 a entre 15 y 63 aproximadamente; y los DBE de entre 3 y 23 a entre 3 y 26 aproximadamente.

4.4. Discusión

4.4.1. Crudo liviano.

En ausencia de partículas, de acuerdo con el análisis de los espectros FT-IR (sección 4.3.1.1) en los 10 primeros minutos de mezcla las características del crudo en la fracción dispersa (B) y sedimentada (C) difirió significativamente de la fracción flotante (A); pero el aumento del tiempo de mezcla propició que las características del crudo en todas las fracciones (A, B y C) se asemejara más. Sin embargo, independientemente del tiempo de mezcla las moléculas más polares (aminas, alcoholes, éteres, esteres, ácidos carboxílicos, anhídridos y halo-alcanos) fueron las que mayor influencia tuvieron en la varianza de los datos, lo que sugiere que éstas se distribuyeron de forma diferente en el agua.

En presencia de partículas, de acuerdo con el análisis de los espectros FT-IR, desde los 10 minutos de mezcla las características del crudo en las tres fracciones (flotante, dispersa y sedimentada) se asemejaron más que en las pruebas sin partículas, y su efecto se acentuó con el

aumento del tamaño de los sedimentos usados. Con este tiempo de mezcla, las moléculas más polares (aminas, alcoholes, éteres, esteres, ácidos carboxílicos, anhídridos y halo-alcanos) fueron las que mayor influencia tuvieron en la varianza de los datos, lo que sugiere que éstas se distribuyeron de forma diferente en el agua.

Sin embargo, con el aumento del tiempo de mezcla en presencia de partículas las características del crudo en las fracciones dispersa (B) y sedimentada (C) difirió de nuevo de la fracción flotante (A), especialmente con las partículas de mayor tamaño. Adicionalmente, con este tiempo de mezcla la mayor influencia en la varianza de los datos fue de los bencenos mono-sustituídos, orto-disustituídos y trisustituídos, e hidrocarburos alifáticos, lo que sugiere que se distribuyeron de forma diferente en el agua.

Mediante el análisis de FT-ICR MS aplicado a las muestras obtenidas de las pruebas con las partículas de mayor tamaño (sección 4.3.2.1) se evidenció que en los 10 primeros minutos de mezcla se trasladaron desde la fracción flotante (A) hacia la dispersa (B) y sedimentada (C) las moléculas con menor DBE y número de carbonos. Los HC se distribuyeron de forma similar en las tres fracciones (A, B y C); mientras que las clases S, N, O y O₂ permanecieron principalmente en la fracción flotante (A). Con el aumento del tiempo de mezcla a 480 minutos, se evidenció el desplazamiento de las moléculas con mayor DBE y número de carbonos desde la fracción flotante (A) hacia la dispersa (B) y sedimentada (C). Las clases HC y S se desplazaron desde la fracción flotante (A) hacia la fracción dispersa (B) y sedimentada (C). La clase N se transfirieron preferencialmente desde la fracción flotante (A) hacia la fracción sedimentada (C) y en menor proporción o casi nula hacia la fracción dispersa (B); mientras que las clases O y O₂ se distribuyeron entre la fracción flotante (A) y sedimentada (C).

La comparación de los resultados FT-IR y FT-ICR MS con las partículas de mayor tamaño (250 – 425 μm) sugiere que independientemente del tiempo de mezcla las moléculas apolares (HC) se distribuyeron más uniformemente en el agua. Con 10 minutos de mezcla la varianza en la composición del crudo en las tres fracciones (flotante, dispersa y sedimentada) estuvo influenciada principalmente por la preferencia de las moléculas más polares (N, O y O₂) y moderadamente polares (S) a permanecer en la fracción flotante. Con el aumento del tiempo de mezcla hasta 480 minutos, las moléculas moderadamente polares (S) también tendieron a distribuirse más homogéneamente en el agua. En este caso, la varianza en la composición del crudo en las tres fracciones (flotante, dispersa y sedimentada) según el análisis FT-IR estuvo influenciada por la distribución en el agua de los bencenos mono-sustituídos, orto-disustituídos y trisustituídos, e hidrocarburos alifáticos. No obstante, el análisis FT-ICR MS mostró que con este tiempo de mezcla las clases N, O y O₂ también se distribuyeron de forma heterogénea en la columna de agua, especialmente asociados a las moléculas con mayor DBE.

4.4.2. Crudo pesado.

En ausencia de partículas, de acuerdo con el análisis de los espectros FT-IR (sección 4.3.1.2) el tiempo de mezcla facilita la redistribución homogénea de gran parte de los hidrocarburos en el agua. Con 10 minutos de mezcla las características del crudo en la fracción flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) fueron diferentes y las moléculas con mayor influencia en la varianza fueron los hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos, halo-alcanos y aminas primarias, seguida por los alcoholes, éteres, esterres, ácidos carboxílicos y anhídridos, lo que implica que se desplazaron en el agua y se distribuyeron de forma diferente. Con el aumento del tiempo de mezcla hasta 480 minutos, las características del crudo en

las tres fracciones (flotante, dispersa y sedimentada) se asemejaron más; sin embargo, las moléculas que más influenciaron la varianza en este caso fueron los hidrocarburos alifáticos, lo que sugiere una distribución más homogénea de las especies de hidrocarburos que no se desplazaron en el agua con un menor tiempo de mezcla.

En presencia de partículas, el análisis de los espectros FT-IR también evidenciaron que con 10 minutos de mezcla las características del crudo en las tres fracciones (flotante, dispersa y sedimentada) fueron diferentes y nuevamente las moléculas con mayor influencia en la varianza fueron hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos, halo-alcanos y aminas primarias, seguida por los alcoholes, éteres, esterés, ácidos carboxílicos y anhídridos. Con el aumento del tiempo de mezcla hasta 480 minutos, en las pruebas con partículas de tamaño menor e intermedio se observaron características relativamente similares en el crudo presente en la fracción dispersa (B) y sedimentada (C), aunque los datos de cada fracción se ubicaron más dispersos, lo que sugiere que estas partículas propiciaron una mayor variación en las especies de hidrocarburos presentes en cada fracción. Por el contrario, con las partículas de mayor tamaño se evidenció una diferencia significativa en las características de la fracción sedimentada (C) respecto a la fracción flotante (A) y dispersa (B) lo que sugiere que estas tuvieron un efecto más significativo en el desplazamiento de ciertas especies de hidrocarburos en el agua. Sin embargo, en todas las pruebas con partículas la mayor influencia en la varianza fue nuevamente de los hidrocarburos aromáticos, bencenos mono-sustituídos, orto disustituídos y trisustituídos, halo-alcanos y aminas primarias, seguida por los alcoholes, éteres, esterés, ácidos carboxílicos y anhídridos, lo que sugiere que se distribuyeron de forma heterogénea en el agua.

Mediante el análisis FT-ICR MS aplicado a las muestras obtenidas en las pruebas con las partículas de mayor tamaño (sección 0) con 10 minutos de mezcla se evidenció el desplazamiento

de las moléculas con menor DBE y número de carbonos desde la fracción flotante (A) hacia la fracción dispersa (B) y sedimentada (C). La clase HC se distribuyeron de forma similar en las tres fracciones (flotante, disperso y sedimentado) y las moléculas con presencia de N se concentraron principalmente en la fracción flotante (A). Sin embargo, la distribución de las moléculas con S, O y O₂ estuvo influenciada por su tamaño (número de carbonos) y/o aromaticidad (DBE). Las moléculas con S se distribuyeron de forma similar en las tres fracciones (A, B y C) independientemente del DBE, pero aquellas mayores a 20 carbonos se ubicaron más abundantemente en la fracción flotante. Por otra parte, las moléculas con O y O₂ con menos de 23 carbonos y 15 DBE se distribuyeron de forma similar en las tres fracciones (A, B y C), mientras que aquellas con más carbonos y DBE se ubicaron principalmente en la fracción flotante (A) y en menor proporción en la fracción dispersa (B) y sedimentada (C).

Los FT-ICR MS de las pruebas con 480 minutos de mezcla evidenciaron la redistribución en las fracciones flotante (A), dispersa (B) y sedimentada (C) de las moléculas con mayor DBE y número de carbonos. La clase HC se desplazaron tanto a la fracción dispersa (B) como a la sedimentada (C), y la menor abundancia se presentó en la fracción flotante (A). Las moléculas con S se mantuvieron distribuidas de forma similar en las tres fracciones, aunque la abundancia de aquellas con más de 22 carbonos fue ligeramente menor en la fracción flotante (A). Las moléculas con N, O y O₂ se desplazaron principalmente hacia la fracción sedimentada (C); no obstante, las clases O y O₂ nuevamente las moléculas de menor tamaño (menos de 23 carbonos) y aromaticidad (menos de 15 y 30 DBE respectivamente) se mantuvieron distribuidas de forma similar en las tres fracciones.

La comparación de los resultados de FT-IR y FT-ICR MS con las partículas de mayor tamaño (250 – 425 μ m) sugiere que independientemente del tiempo de mezcla la presencia de

partículas propicia la distribución heterogénea de las especies de hidrocarburos en el agua. Las primeras moléculas en desplazarse desde la fracción flotante (A) hacia la dispersa (B) y sedimentada (C) fueron las de carácter apolar (HC) mientras que las más polares (N, O y O₂) y moderadamente polares (S) tendieron a permanecer en la fracción flotante, por lo que las especies de hidrocarburos con estos grupos funcionales influenciaron la mayor varianza de las características del crudo en el agua. Con el tiempo, el desplazamiento de las moléculas apolares (HC) hacia la fracción dispersa (B) y sedimentada (C) continuó y se dio además el desplazamiento de las moléculas polares con presencia de N hacia la fracción sedimentada (C). Aunque las moléculas con O, O₂ y S también tendieron a desplazarse hacia la fracción sedimentada (C), dependiendo de su tamaño (número de carbonos) y aromaticidad (DEB) parte de estas se distribuyeron de forma similar en las tres fracciones (A, B y C). Este comportamiento de todos los heteroátomos hace coherente que tantas especies de hidrocarburos hayan influenciado la varianza de los datos en el análisis de los espectros FT-IR.

Dado que no se conocen trabajos similares, no es posible establecer comparaciones, salvo lo reportado por Zhaowei et al., (2019), quienes observaron que en presencia de partículas de sedimentos en agua de mar los hidrocarburos alifáticos de peso molecular intermedio y superior (C₁₃-C₃₀) serían los más propensos a adherirse a las partículas y depositarse en el fondo de la columna de agua.

4.5. Conclusiones.

La presencia de partículas (sedimentos) durante un derrame de crudo en agua dulce promueve la segregación de especies de hidrocarburos a través de las fracciones flotante, dispersa y sedimentada la magnitud de su efecto depende del tipo de crudo, el tamaño de las partículas y el tiempo de mezcla.

En ausencia de partículas, el aumento del tiempo de mezcla propicia la homogeneización de la composición del crudo en la columna de agua, independientemente del tipo de crudo.

En presencia de partículas, la diferencia de composición del crudo flotante, disperso y sedimentado se acentúa con el aumento del tiempo de mezcla e incluso con el tamaño de las partículas, dependiendo del tipo de crudo.

Este trabajo aporta evidencia inicial sobre la influencia de los sedimentos en la distribución vertical de especies de hidrocarburos en agua dulce, lo que refuerza la necesidad de continuar investigando este proceso para comprender mejor su dinámica y posibles implicaciones ambientales.

5. Análisis de la integración del efecto de la presencia de sedimentos en el agua, en modelos de derrames de hidrocarburos.

5.1. Estado del arte

Tener información de la cantidad agregados crudo-partículas formados y su ubicación es muy importante para estimar los impactos ambientales a largo plazo y prepararse para acciones de respuesta y limpieza (Kvočka et al., 2021). No obstante, el desarrollo de modelos específicos de la formación y comportamiento de agregados crudo-partículas en ríos se encuentra limitado por la poca información disponible (Keramea et al., 2021). La comunidad científica insiste en la

necesidad de incorporar resultados de pruebas experimentales que permitan tener un mejor entendimiento de la formación de agregados de crudo-partículas en ríos y su efecto en el destino de los derrames de hidrocarburos en estos ambientes (Kvočka et al., 2021).

Por ejemplo, del año 2014 al 2024, se identificaron alrededor de 65 referencias de literatura científica, relacionadas con modelado de derrames de hidrocarburos en agua, usando diferentes combinaciones y sinónimos de palabras de búsqueda como “oil spill”, “modelling” y “water” en bases de datos científicas. De éstas, 28 referencias incluían el desarrollo y/o aplicación de modelos numéricos y solo en 13 se evidenció la inclusión de la formación y/o transporte de OPAs como parámetro (Apéndice C). En general, estos modelos se centran en la formación de los OPAs y su transporte en el medio acuático, pero no siempre se integran los dos procesos, tal como se resume en la Tabla 11.

5.1.1. Parámetros de formación de OPAs.

5.1.1.1. Eficiencia de colisión. Es un término adimensional que representa la probabilidad de que los coloides que chocan formen un flóculo (L. Cui et al., 2021). En este caso, varios autores lo incluyeron para representar la probabilidad de que se formen OPAs como consecuencia del choque de gotas de crudo, sedimentos e incluso OPAs ya formados (F. Cui et al., 2021; L. Cui et al., 2021; Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016).

Tabla 11.

Características de los modelos que integran los OPAs como partículas con propiedades definidas.

Tipo de modelo	Cita	Descripción general
Formación de OPAs	(L. Cui et al., 2021)	Modelo unidimensional (vertical) aplicado a mar
	(Zhaowei et al., 2019)	Modelo adimensional de adsorción de crudo en partículas, aplicado a agua de mar.
	(D. French-McCay et al., 2019)	Modelo adimensional de adsorción de crudo en partículas, aplicado a agua de mar.
	(D. French-McCay et al., 2018)	Modelo adimensional de adsorción de crudo en partículas, aplicado a agua de mar.
	(L. H. Zhao et al., 2016)	Modelo adimensional de la formación de OPAs, no tiene en cuenta salinidad.
Transporte de OPAs	(Y. Li et al., 2022)	Modelo tridimensional aplicado a derrames en escenarios de río (Kalamazoo) y lagos.
	(Zhu et al., 2018)	Modelo tridimensional aplicado a derrames en un caso de estudio de río (Kalamazoo).
	(Fitzpatrick et al., 2016)	Modelo tridimensional aplicado a derrames en un caso de estudio de río (Kalamazoo).
	(Zhu, 2015)	Modelo tridimensional aplicado a escenarios en el río Kalamazoo y un lago.
	(Hayter et al., 2015)	Modelo tridimensional aplicado a derrames en un caso de estudio de río (Kalamazoo).
Formación y transporte de OPAs	(Odisu et al., 2021)	Modelo unidimensional (vertical) aplicado a un caso de estudio en manglar
	(F. Cui et al., 2021)	Modelo 2D (horizontal y vertical) para ríos.
	(Jones & Garcia, 2018)	Modelo tridimensional aplicado a agua dulce.

5.1.1.2. Eficiencia de coagulación. Es un término adimensional, que representa la tasa de colisiones que resultan en la formación de OPAs, respecto al número total de colisiones. Una eficiencia de coagulación de 1 (uno) implicaría que todas las colisiones de gotas de crudo y partículas o de gotas de crudo con OPAs ya formados generan nuevos OPAs (L. H. Zhao et al., 2016). Sin embargo, según (L. H. Zhao et al., 2016) no existe suficiente información en literatura para establecer valores experimentales de eficiencia de coagulación, por lo que se llevó a una aproximación teórica.

5.1.1.3. Tamaño de los sedimentos. Expresado en todos los trabajos como el diámetro de las partículas de sedimentos. (L. Cui et al., 2021) incluyeron en su modelo partículas con diámetro entre 30 – 180 μm , (F. Cui et al., 2021) sedimentos de 5 μm , (Zhaowei et al., 2019) sedimentos con diámetro menor a $<100 \mu\text{m}$ y (Jones & Garcia, 2018) menores 20 μm y de 20 – 50 μm .

5.1.1.4. Concentración de sedimentos. Expresado como la masa de partículas de sedimento por unidad de volumen de agua. En este parámetro los autores evaluaron concentraciones desde 100 mg/l (F. Cui et al., 2021; Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016; Zhaowei et al., 2019) y 250 mg/l (Odisu et al., 2021), hasta los 400 mg/l (Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) y 1000 mg/l (Zhaowei et al., 2019).

5.1.1.5. Tamaño de las gotas de crudo. (Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) aplicaron el modelo propuesto por (L. Zhao et al., 2014) para determinar los tamaños de las gotas de crudo y su población, el cual fue desarrollado con base en una ecuación de balance poblacional que integra factores de rompimiento de la mancha de crudo en gotas y la coalescencia de estas.

5.1.1.6. Capacidad de adsorción del crudo en partículas. (Odisu et al., 2021) y (Zhaowei et al., 2019) tuvieron en cuenta la capacidad de adsorción del crudo en las partículas; mientras que (Odisu et al., 2021) asumen que los hidrocarburos alifáticos no solubles en agua se adhieren a las partículas y (Zhaowei et al., 2019) se basan en información experimental para calibrar el modelo de masa de crudo que se adhiere a las partículas. Finalmente, (D. French-McCay et al., 2018) aplican una tasa de adherencia empírica y un coeficiente empírico de adhesión por salinidad para determinar la concentración de crudo adsorbido por las partículas.

5.1.2. *Parámetros para describir las características de los OPAs integrados a un modelo de transporte.*

5.1.2.1. Configuración de los OPAs. La mayoría de los autores (Fitzpatrick et al., 2016; Hayter et al., 2015; Y. Li et al., 2022) asumieron que los OPAs están conformados por una o varias gotas de crudo unidas, cubiertas por algunas partículas de sedimentos. Sin embargo, (Zhu, 2015; Zhu et al., 2018) usaron tres tipos de OPAs para sus modelos: 1) formados por una o varias gotas de crudo cubiertas por pocas partículas de sedimentos, 2) agregados grandes con partículas en el interior, y 3) OPAs en forma de hojas finas y plegables de arcilla y crudo.

5.1.2.2. Dimensión fractal. Es un término adimensional, usado comúnmente en sedimentología para relacionar la forma de los flóculos y la disposición de las partículas en ellos. (L. Cui et al., 2021) lo usaron en su modelo de formación de OPAs, con valores de 2 – 2.5, como un factor para determinar la densidad efectiva de los OPAs. De forma indirecta, este parámetro fue usado también por (Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016), puesto que hace parte del

modelo VDROP aplicado en sus trabajos (L. Zhao et al., 2014) para determinar los tamaños de las gotas de crudo y OPAs.

5.1.2.3. Velocidad de sedimentación. Esta característica describe el desplazamiento de los OPAs a través de la columna de agua, en función del tiempo (mm/s) y fue atribuida a los OPAs en todos los modelos de transporte. Algunos autores calcularon la velocidad de sedimentación mediante ley de Stokes (Ecuación 2), asumiendo que los OPAs tienen forma esférica (Y. Li et al., 2022; Zhu, 2015; Zhu et al., 2018). Otros autores usaron datos experimentales de observación del desplazamiento de los OPAs en una columna de sedimentación (L. Cui et al., 2021; Fitzpatrick et al., 2016; Hayter et al., 2015; Jones & Garcia, 2018).

Ecuación 2.
$$W_s = \frac{gRD^2}{18\nu}$$

Donde, g es la gravedad, $R = (\rho_s - \rho_w)/\rho_w$ es la gravedad específica de la partícula sumergida, ρ_s es la densidad de la partícula, ρ_w es la densidad del agua y D es del diámetro de la partícula esférica.

5.1.2.4. Esfuerzo cortante crítico. Esta característica representa el esfuerzo cortante requerido para la resuspensión de los OPAs en el agua, luego de haberse depositado en el lecho (Hayter et al., 2015) del cuerpo de agua modelado. Fue atribuida a los OPAs en todos los modelos de este tipo, expresada en Pa. Algunos autores determinaron el esfuerzo cortante crítico experimentalmente, usando un “Annular Flume” (Hayter et al., 2015), mientras que otros integraron información experimental y teórica (Fitzpatrick et al., 2016; Y. Li et al., 2022; Zhu, 2015; Zhu et al., 2018).

5.1.2.5. Tamaño de los OPAs. Esta característica representa el diámetro de los OPAs y fue usada en algunos de los modelos, expresada en mm. Algunos autores coincidieron en los valores establecidos, con base en experimentos propios o estudios previos de otros autores, como es el caso de (Y. Li et al., 2022; Zhu et al., 2018) que usaron para sus modelos tamaños de OPAs de 0.1 – 1 mm y (Fitzpatrick et al., 2016; Hayter et al., 2015) que usaron tamaños menores para los OPAs, entre 0.031 – 0.1 mm. Otros, usaron los rangos de tamaños de OPAs obtenidos del desarrollo y validación de sus modelos de formación de OPAs, como (L. Cui et al., 2021) que usaron OPAs con diámetro < 180 μm , 180 – 360 μm y > 360 μm ; y (L. H. Zhao et al., 2016) que incluyeron en su modelo OPAs de 20 – 180 μm .

5.1.2.6. Densidad de los OPAs. Los autores aplicaron diferentes técnicas para establecer esta característica de los OPAs. (Fitzpatrick et al., 2016; Hayter et al., 2015) usaron los mismos valores para esta característica (1.034 – 1.511 g/cm³), con base en trabajos experimentales de (Hayter et al., 2015). Por otra parte, (F. Cui et al., 2021; Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) determinaron esta característica teniendo en cuenta la configuración de los OPAs formados teóricamente implementando el modelo A-DROP. Finalmente, (L. Cui et al., 2021) calcularon la densidad implementando una relación con la dimensión fractal, la cual se explicó antes, en la sección 5.1.1 de este documento.

5.1.2.7. Volumen de los OPAs. (Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) calcularon el volumen de los OPAs como la suma del volumen de la gota de crudo y las partículas que la rodean, asumiendo que la gota de crudo se encuentra cubierta por una capa uniforme de partículas de sedimento.

5.1.3. Transporte de OPAs.

5.1.3.1. Con formación de OPAs. Odisu et al., (2021) basan su modelo matemático de transporte en la ecuación general de conservación (Ecuación 4) adaptada para evaluar únicamente los hidrocarburos alifáticos en el agua (Ecuación 4 y Ecuación 5). Donde: v es la velocidad del fluido, ρ es la densidad de la mezcla, ψ es la cantidad conservada, J representa el flujo difusivo y Φ término fuente.

Ecuación 3.

$$\begin{aligned} \text{(Tasa de acumulaciónde hidrocarburo alifático disuelto)} = \\ \text{Cantidad de entrada} \\ - \text{Cantidad de salida} \\ + \text{cantidad neta introducida por fuente} \end{aligned}$$

Ecuación 4.

$$\begin{aligned} \text{(Tasa de acumulaciónde hidrocarburo alifático en la columna de agua)} = \\ \text{(Tasa neta de entrada de alifáticos por convección)} \\ + \text{(Tasa neta de entrada de alifáticos por difusión)} \\ + \text{(Fuente neta de alifáticos por disolución del petróleo)} \\ + \text{(Fuente neta de alifáticos por biodegradación)} \end{aligned}$$

$$\text{Ecuación 5.} \quad \frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t} + \nabla((\rho v\psi) + \nabla * J - \Phi) = 0$$

En este caso, el término fuente (Φ) representa la entrada a la columna de agua de hidrocarburos alifáticos disueltos desde la mancha de crudo en la superficie del agua y la degradación de los hidrocarburos debido a la acción microbiana. Sin embargo, en este caso los autores evaluaron un escenario de derrame de crudo en un manglar, en donde se consideró la

ausencia de corrientes de agua y el término convectivo en la Ecuación 5 fue finalmente asumido como cero (0) (Ecuación 6).

$$\text{Ecuación 6.} \quad \frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t} + \nabla(\nabla * J - \Phi) = 0$$

Finalmente, para incluir el efecto de los sedimentos en el transporte del crudo, el término $\nabla(\nabla * J)$ de la Ecuación 6 se reemplazó por la suma de la proporción de crudo libre y la proporción de crudo adsorbido por las partículas (Ecuación 7).

$$\text{Ecuación 7.} \quad \nabla(\nabla * J) = \nabla(\nabla * J)_{agua} + \nabla(\nabla * J)_{sedimentos}$$

(F. Cui et al., 2021) usaron también ecuaciones de advección – difusión para simular el movimiento de las gotas de crudo (Ecuación 8) y los OPAs (Ecuación 9).

$$\text{Ecuación 8.} \quad \frac{\partial N_o^i}{\partial t} - \nabla(D_t \nabla N_o^i) + \nabla[(v + w_o^i g) N_o^i] = S_o^i$$

$$\text{Ecuación 9.} \quad \frac{\partial N_{opa}^{ij}}{\partial t} - \nabla(D_t \nabla N_{opa}^{ij}) + \nabla[(v + w_{opa}^{ij} g) N_{opa}^{ij}] = S_{opa}^{ij}$$

Donde N_o^i es la concentración numérica de aceite de la i-ésima gota de aceite; y N_{opa}^{ij} es la concentración numérica de OPA de la coagulación de la i-ésima gota de aceite con partículas a la j-ésima tasa de agregación; D_t y v son los vectores de difusión turbulenta y de velocidad, respectivamente; y S_o^i y S_{opa}^{ij} son los términos fuente para la concentración numérica de gotas y OPAs. El término fuente de los OPAs en este caso es calculado posterior al ingreso de las gotas de crudo en el agua, con base en la frecuencia de colisión y la eficiencia de coagulación de estas con las partículas de sedimentos presentes.

5.1.3.2. Con OPAs incorporados como partículas. Hayter et al., (2015) adaptaron un modelo de transporte convectivo – difusivo tridimensional, usado comúnmente para de transporte de sedimentos suspendidos, para simular el movimiento de los OPAs como partículas introducidas al agua (Ecuación 10).

Ecuación 10.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial x} + \frac{\partial v C_i}{\partial y} + \frac{\partial (w - W_{Si}) C_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + S_i$$

Donde, donde C_i es la concentración másica de la i-ésima clase de OPAs, (u, v, w) son las velocidades en las direcciones (x, y, z) , t es el tiempo, W_{Si} es la velocidad de sedimentación de la i-ésima clase de OPAs, K_H es el coeficiente de difusividad turbulenta horizontal, K_V es del coeficiente de difusividad turbulenta vertical, y S_i es el término fuente/sumidero para la i-ésima clase de OPAs teniendo en cuenta la erosión/deposición.

Por su parte, Jones & Garcia, (2018) y Zhu et al., (2018) usaron un modelo de simulación de movimiento aleatorio de las gotas de aceite y OPAs mediante advección y difusión en dirección longitudinal (Ecuación 11), lateral (Ecuación 12) y vertical (Ecuación 13).

Ecuación 11.

$$x_{t+\Delta t} = X_t + \left(u + \frac{\partial K_H}{\partial x} \right) \Delta_t + R_p \sqrt{2K_H \Delta_t}$$

Ecuación 12.

$$y_{t+\Delta t} = Y_t + \left(v + \frac{\partial K_H}{\partial y} \right) \Delta_t + R_p \sqrt{2K_H \Delta_t}$$

Ecuación 13.

$$z_{t+\Delta t} = z_t + \left(w - V_s + \frac{\partial K_V}{\partial z} \right) \Delta_t + R_p \sqrt{2K_V \Delta_t}$$

Donde $x_{t+\Delta t}$, $y_{t+\Delta t}$ y $z_{t+\Delta t}$ representan las posiciones x, y, z de la partícula en el tiempo t y $t + \Delta t$; x_t, y_t, z_t son las posiciones x, y, z de la partícula en el tiempo t . La velocidad longitudinal u , la velocidad lateral v y vertical w del agua se multiplican por el paso de tiempo (Δt) para tener en cuenta la advección. Rp es una variable aleatoria distribuida normalmente con un valor medio de cero y una desviación típica de 1; K_H es un coeficiente medio de difusión turbulenta longitudinal y lateral, mientras que K_v es un coeficiente medio de difusión turbulenta vertical; V_s es la velocidad de sedimentación de la partícula; g es la aceleración de la gravedad; ρ_{OPA} es la densidad del OPA; ρ_w es la densidad del fluido; D_{OPA} es el diámetro del OPA; y C_D = coeficiente de arrastre.

En ambos trabajos (Jones & Garcia, 2018; Zhu et al., 2018) las ecuaciones de movimiento longitudinal, transversal y vertical son similares, sin embargo, en Zhu et al., (2018) la velocidad de sedimentación de los OPAs fue incluida con base en información experimental, mientras que (Jones & Garcia, 2018) incluyeron el cálculo de la velocidad de sedimentación de los OPAs, mediante la Ecuación 14.

Ecuación 14.	$V_{s,OPA} = \sqrt{\frac{4g(\rho_{OPA}-\rho_w)D_{OPA}}{3C_D\rho_w}}$
--------------	--

Y. Li et al., (2022) implementaron también un algoritmo de seguimiento de transporte aleatorio de los OPAs introducidos al modelo como partículas, considerando la ecuación de advección – difusión. Sin embargo, en este caso usaron una aproximación estadística tipo Fokker – Plank para resolver las ecuaciones como un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas, discretizadas para el transporte longitudinal, lateral y vertical de los OPAs (Ecuación 15, Ecuación 16 y Ecuación 17) y la velocidad de sedimentación de los OPAs fue calculada mediante la Ecuación 18.

Ecuación 15. $X_{t+\Delta t} = X_t + u\Delta t + r\sqrt{2K_H\Delta t}$
--

Ecuación 16. $Y_{t+\Delta t} = Y_t + v\Delta t + r\sqrt{2K_H\Delta t}$
--

Ecuación 17.

$Z_{t+\Delta t} = Z_t + w\Delta t + \frac{1}{2}(W_s^t + W_s^{t+\Delta t})\Delta t + K'_v(Z_t)\Delta t + r\sqrt{2K_v(Z_t + \frac{1}{2}K'_v(Z_t)\Delta t)\Delta t}$

Ecuación 18. $W_s = \frac{gRD^2}{18\nu}$
--

Donde, (X_t, Y_t, Z_t) y $(X_{t+\Delta t}, Y_{t+\Delta t}, Z_{t+\Delta t})$ son las coordenadas de la posición de las partículas en el tiempo t y $t + \Delta t$ respectivamente; Δt es el paso de tiempo computacional; (u, v, w) son las velocidades en las direcciones longitudinal, lateral y vertical, (X, Y, Z) , respectivamente; r es un número aleatorio de una distribución normal donde la media es cero y la desviación estándar es 1; K_H y K_V son los coeficientes de difusión turbulenta en las direcciones horizontal y vertical, respectivamente; W_s^t y $W_s^{t+\Delta t}$ son la velocidad de sedimentación de las partículas, W_s , en t y $t + \Delta t$, respectivamente; g es la aceleración de la gravedad, $R = (\rho_s - \rho_w)/\rho_w$ es la gravedad específica sumergida de la partícula, ρ_s es la densidad de la partícula, ρ_w es la densidad del agua y D es el diámetro de la partícula esférica.

5.1.4. Supuestos más comunes en los modelos.

Usualmente en los modelos numéricos se plantean algunos supuestos, ya sea para reducir su complejidad y mejorar el rendimiento computacional, o por falta de información sobre los parámetros que influyen el comportamiento del fenómeno objeto de estudio.

En los modelos de comportamiento de derrames de hidrocarburos discutidos anteriormente, las suposiciones más comunes son:

- ***No todas las formas de interacciones de crudo-partículas resultan en la formación de nuevos OPAs.*** Aunque en condiciones naturales, en el agua se podría dar la colisión de gotas de crudo y partículas, OPAs ya formados y gotas de crudo, OPAs ya formados y sedimentos, e incluso OPAs con OPAs, varios autores (F. Cui et al., 2021; L. Cui et al., 2021; Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) coinciden en suponer que, con la colisión entre OPAs no se dará su unión para la formación de OPAs más grandes. Adicionalmente, (Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) suponen que no es posible la unión entre un OPAs ya formados y gotas de crudo libres presentes en el agua.

- ***Las gotas de crudo, los sedimentos y los OPAs tienen forma esférica.*** Aunque se conoce que los sedimentos no necesariamente tienen forma esférica y algunos autores han demostrado que los OPAs pueden tener diferentes formas (Manning et al., 2022; Waterman & García, 2015), asumir que estas estructuras tienen forma esférica facilita la estimación de parámetros como la velocidad de sedimentación mediante la ley de Stokes, en modelos donde no se cuenta con información experimental o se pretende hacer una aplicación más generalizada, no específica a un caso de estudio (L. Cui et al., 2021; Y. Li et al., 2022; Odisu et al., 2021; L. H. Zhao et al., 2016; Zhu, 2015).

- ***Los OPAs no se desintegran.*** Aunque algunos autores como (L. Zhao et al., 2017) han demostrado que los OPAs pueden romperse bajo la influencia de turbulencias de alta intensidad, en varios de los modelos mencionados anteriormente (F. Cui et al., 2021; L. Cui et al., 2021; Fitzpatrick et al., 2016; Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016) este fenómeno no se incluye

por diferentes motivos. Por ejemplo, (L. Cui et al., 2021) consideran que esta presunción es consistente con lo reportado por otros autores y agregar el rompimiento de los OPAs a los modelos incluiría una complejidad innecesaria. Por otra parte, (F. Cui et al., 2021; Jones & Garcia, 2018) consideran que este fenómeno es muy complejo y que aún no ha sido bien estudiado lo suficiente y por este mismo motivo (Fitzpatrick et al., 2016) señalan que esta suposición debe reevaluarse en futuras versiones de su modelo.

- ***Los OPAs son gotas de crudo rodeadas por partículas.*** Con base en estudios previos, autores como (Zhu et al., 2018) han incorporado diferentes tipos de OPAs a sus modelos (una o varias gotas de crudo cubiertas por pocas partículas de sedimentos, agregados grandes con partículas en el interior, hojas finas y plegables de arcilla con crudo). Sin embargo, es más común que en los modelos se asuma que los OPAs solo pueden estar conformados por una gota de crudo rodeada de una capa uniforme de partículas más pequeñas, formando emulsiones tipo Pickering (F. Cui et al., 2021; Jones & Garcia, 2018; L. H. Zhao et al., 2016).

- ***Los OPAs solo se forman con partículas más pequeñas que las gotas de crudo.*** Algunos autores (F. Cui et al., 2021; Odisu et al., 2021; L. H. Zhao et al., 2016) específicamente señalan que, para la formación de los OPAs, las partículas deben ser más pequeñas que las gotas de crudo, en el orden de los micrómetros.

- ***Los OPAs se resuspenden.*** Algunos autores señalaron específicamente que sus modelos no contemplan la resuspensión de los OPAs (L. Cui et al., 2021), argumentando que no se conoce lo suficiente sobre este comportamiento (Jones & Garcia, 2018). Sin embargo, en los modelos donde se introducen los OPAs ya formados (Y. Li et al., 2022) (Zhu et al., 2018) (Fitzpatrick et al., 2016)

(Zhu, 2015) (Hayter et al., 2015) dentro de las características iniciales de estos, los autores incluyen el valor del esfuerzo cortante crítico con el cual los OPAs tendrían la posibilidad de suspenderse.

5.1.5. Principales resultados en los modelos.

Dependiendo del objetivo de sus estudios y las características de sus modelos numéricos, los autores utilizan diferentes factores para reportar sus resultados. La mayoría reportan sus resultados en términos de concentración o distribución de OPAs en el agua (F. Cui et al., 2021; L. Cui et al., 2021; Fitzpatrick et al., 2016; Hayter et al., 2015; Jones & Garcia, 2018; Y. Li et al., 2022; Zhu, 2015; Zhu et al., 2018), en función de variaciones del tiempo de mezcla, velocidad de sedimentación y velocidad de flujo del agua, entre otros. Por ejemplo, Hayter et al., (2015) reportan la concentración longitudinal de tres tipos de OPAs respecto al tiempo (hasta 13 días) tomando como caso de estudio un sector de 38 millas del río Kalamazo y concluyen que el modelo es capaz de reproducir el transporte de OPAs en dominios relativamente grandes. Por su parte Fitzpatrick et al., (2016); Zhu, (2015); Zhu et al., (2018) presentan la distribución de tres tipos de OPAs en la superficie del agua, en condiciones de flujo alto y bajo en el río Kalamazo y concluyen que la aplicación de su modelo resulta de utilidad para la toma de decisiones en eventos de contingencia de derrames de hidrocarburos en agua dulce.

F. Cui et al., (2021) reportan la distribución horizontal y vertical de crudo libre y OPAs formados con gotas de crudo de 50 y 200 μm en agua dulce, en función del tiempo (hasta 1400 s) y la energía de disipación en el sistema. Concluyen que las gotas más pequeñas son transportadas más profundamente en la columna de agua lo que facilita la formación más rápida de OPAs, mientras que las gotas más grandes tienden a agregarse entre ellas.

L. Cui et al., (2021) presentan la concentración másica de OPAs en la columna de agua, en función del tiempo (hasta 45 horas) y comparan escenarios de simulación con condiciones de flujo normales de un río y durante una tormenta. Concluyen que los OPAs en flujo normal del río tendrían mayor tiempo en suspensión, por lo que pueden ser más propensos a la degradación natural.

Y. Li et al., (2022) evalúan la sedimentación de los OPAs y reportan como resultados la distribución longitudinal de los OPAs en función de la velocidad de sedimentación y el esfuerzo cortante de las corrientes de agua. Concluyeron que la velocidad de sedimentación es determinante para la distribución vertical y el esfuerzo cortante, para determinar cuándo y dónde se depositarán los OPAs.

Algunos autores incluyen en sus resultados la concentración de crudo en la columna de agua. Por ejemplo, L. H. Zhao et al., (2016) reportan no solo la distribución de tamaño de los OPAs y gotas de crudo libre en simulaciones de hasta 120 minutos cerca de la costa en el mar, sino también la concentración de crudo suspendido y con flotabilidad negativa, y concluyen que el modelo permite obtener un entendimiento básico de formación de OPAs en zonas costeras marinas. Jones & Garcia, (2018) presentan la distribución de tamaño de OPAs, gotas de crudo y porcentaje de crudo, en la columna de agua y sedimentado, en simulaciones de hasta 5 horas, con seis velocidades de flujo del agua, tres tipos de crudo y diferentes tamaños de partícula de los sedimentos. Concluyen que la velocidad de flujo tiene la mayor influencia en la formación de OPAs, debido a que mayores velocidades, transportan más sedimentos capaces de interactuar con el crudo y que la cantidad de crudo que se deposita en el fondo del río es inversamente proporcional al tamaño de los sedimentos, y que la densidad del hidrocarburo no afecta significativamente su sedimentación.

Odisu et al., (2021) reportan únicamente la concentración de hidrocarburos alifáticos no volátiles en la columna de agua, en función del tiempo (1 – 5 meses) transcurrido luego del vertimiento controlado en un manglar. Usan los datos de campo para ajustar ecuaciones de balance de masa y concluyen que los modelos son suficientemente robustos para predecir la concentración de este tipo de hidrocarburos en el agua y sedimentado para este tipo de ambientes.

Finalmente, Zhaowei et al., (2019) presentan resultados de eficiencia de retención de aceite en la columna de agua de mar y cantidad de crudo adsorbido por los sedimentos, en función de la concentración de partículas de sedimentos naturales, la salinidad, aplicación de dispersantes y el tiempo de mezcla. Concluyen que la eficiencia de retención de aceite aumenta cuando se cuenta con la concentración de partículas y tiempo de mezcla adecuados.

5.1.6. *Limitantes para la aplicación de modelos de derrames de crudo con integración del efecto de la presencia de sedimentos como material en suspensión.*

Los mismos autores de los trabajos relacionados en la Tabla 11 señalan limitantes para la aplicación de sus modelos de derrames de hidrocarburos con incorporación del efecto de la presencia de partículas suspendidas en el agua (sedimentos). Por ejemplo, Fitzpatrick et al., (2016); Y. Li et al., (2022); Zhu et al., (2018) mencionan que para simplificar sus modelos asumieron que los OPAs no se fragmentan y que esta condición debe reevaluarse en futuras versiones de sus modelos, puesto que otros autores han demostrado lo contrario.

En Zhu et al., (2018) los autores asumieron que los OPAs depositados en el fondo del cuerpo de agua no son cubiertos por otros sedimentos y por tanto estarían disponibles para la re-suspensión, lo cual, según los mismos autores no necesariamente corresponde a un escenario real, pero la incorporación de este factor estaría limitada por el poco conocimiento que se tienen del

transporte de los OPAs en el lecho de los cuerpos de agua. No obstante, L. Cui et al., (2021); Jones & Garcia, (2018) señalan que en sus trabajos no tuvieron en cuenta la re-suspensión de los OPAs y esto si puede ocurrir en escenarios reales, con condiciones de flujo más fuertes.

Por su parte, Hayter et al., (2015); Y. Li et al., (2022) señalan que la información de los OPAs formados con diferentes tipos de crudos, el efecto de la composición de partículas de sedimentos y los procesos de re-suspensión que los gobiernan es aún muy escasa, lo que dificultó la validación de los modelos. En este mismo sentido, Zhaowei et al., (2019) sugieren que en este tipo de modelos se deberían tener en cuenta otros factores que pueden influenciar la adsorción de crudo en los sedimentos, como temperatura, salinidad y energía del oleaje.

Jones & Garcia, (2018) señalaron que en su modelo se asume la entrada simultánea de gotas de crudo en el agua, lo que supone que la mancha original se desintegra totalmente desde el momento del derrame, lo cual, según ellos mismos, no es lo que ocurre un escenario real de vertimiento de hidrocarburos en agua.

5.2. Metodología.

Inicialmente, se planteó el balance de masa entre las fracciones de la columna de agua (fracción A, Fracción B y Fracción C) establecidas para evaluar la distribución de crudo en la fase experimental presentada en el capítulo 2 de este trabajo.

Posteriormente, mediante la (Ecuación 19) se calcularon las constantes de flujo de crudo entre las fracciones (A, B y C), a partir de los resultados de concentración Vs tiempo de mezcla obtenidos para cada crudo y cada tamaño de partícula en la fase experimental de interacción crudo – partículas, presentada en el capítulo 2.

Ecuación 19.	$K = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$
--------------	-----------------------------------

Donde, K es la constante de flujo, C la concentración de crudo en la fracción para cada tiempo y t es el tiempo de mezcla.

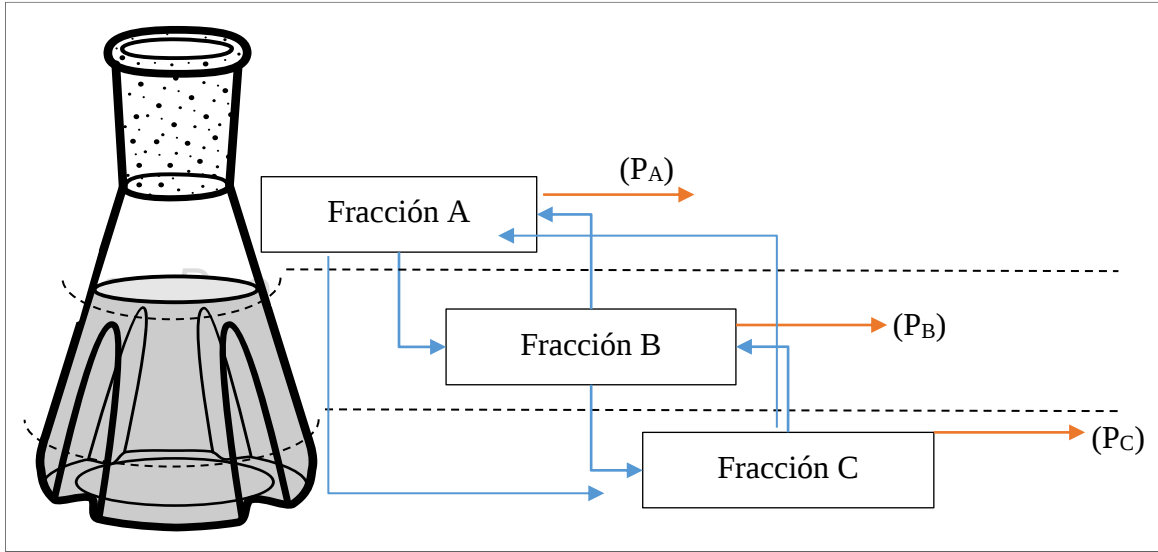
Finalmente, el sistema de ecuaciones correspondiente al balance de masa se ajustaron los coeficientes de transferencia de masa para el desarrollo de las ecuaciones utilizando la función `solve_ivp` de la biblioteca SciPy en Python, configurada para emplear el método numérico Runge-Kutta 4(5). Este método permite integrar ecuaciones diferenciales ordinarias de manera precisa, ajustando dinámicamente el tamaño del paso para controlar el error. Adicionalmente, se optimizaron los flujos de intercambio entre las fracciones A, B y C mediante la función `minimize` del módulo `scipy.optimize`, que permite encontrar los valores óptimos de los parámetros ajustando las soluciones a los datos experimentales.

5.3. Resultados.

En la Figura 34 se presenta la distribución de las fracciones de agua (A, B y C) dentro del matraz con deflectores usado en la etapa experimental del proyecto (capítulo 2), las corrientes de flujo de masa de crudo entre ellas (flechas azules) y las pérdidas de masa en el sistema atribuidas en este caso al error experimental (flechas naranjas).

Figura 34.

Diagrama de flujo para el balance de masa en los experimentos.



La Ecuación 20, Ecuación 21 y Ecuación 22 representan el balance de masa para la fracción A, B y C respectivamente, en función del tiempo de mezcla (t) y el tamaño de partículas (p).

Ecuación 20

$$\frac{dM_A(t, p)}{dt} = -K_{AB}(p)M_A(t, p) - K_{AC}(p)M_A(t, p) + K_{BA}(p)M_B(t, p) + K_{CA}(p)M_C(t, p) - K_{PA}(p)M_A(t, p)$$

Ecuación 21

$$\frac{dM_B(t, p)}{dt} = K_{AB}(p)M_A(t, p) - K_{BA}(p)M_B(t, p) - K_{BC}(p)M_B(t, p) + K_{CB}(p)M_C(t, p) - K_{PB}(p)M_B(t, p)$$

Ecuación 22

$$\frac{dM_C(t, p)}{dt} = K_{AC}(p)M_A(t, p) + K_{BC}(p)M_B(t, p) - K_{CA}(p)M_C(t, p) - K_{CB}(p)M_C(t, p) - K_{PC}(p)M_C(t, p)$$

Donde M_A, M_B, M_C son las masas en las fracciones A, B y C; $K_{AB}, K_{AC}, K_{BA}, K_{BC}, K_{CA}, K_{CB}$ son las constantes de flujo entre las fracciones; K_{PA}, K_{PB}, K_{PC} son las constantes de flujos que salen del sistema (pérdidas).

En la Tabla 12 se resumen las constantes de flujo experimentales entre las fracciones y las pérdidas, en donde se puede observar que, en ausencia de partículas, los flujos del crudo pesado con todos los tiempos de mezcla se dieron desde la fracción A, hacia B y C (K_{AB}, K_{AC}) mientras que, con el crudo liviano, de los 240 y 480 minutos de mezcla se presentaron flujos desde las fracciones B y C hacia A (K_{BA}, K_{CA}).

Tabla 12.
Constantes de flujo experimentales.

Tamaño de partículas	Constante	Crudo liviano			Crudo pesado		
		Tiempo de mezcla (min)			Tiempo de mezcla (min)		
		10	240	480	10	240	480
Blancos	K_{AB}	1.231	0.054	0	0.323	0.047	0.008
	K_{AC}	0.581	0.011	0	0.167	0.103	0.012
	K_{BA}	0	0	0.051	0	0	0
	K_{BC}	0	0	0	0	0	0
	K_{CA}	0	0	0.016	0	0	0
	K_{CB}	0	0	0	0	0	0
	K_{PA}	0.256	0.002	0.010	1.544	0.039	0.002
	K_{PB}	0.039	0.003	0.001	0.052	0.004	0.001
	K_{PC}	0.018	0.001	0.000	0.027	0.011	0.002
<38 μm	K_{AB}	1.794	0.009	0	0.413	0	0
	K_{AC}	1.539	0.187	0	0.382	0	0
	K_{BA}	0	0	0	0	0	0.006
	K_{BC}	0	0	0	0	0	0

125-250 μm	K_{CA}	0	0	0.004	0	0.025	0.013
	K_{CB}	0	0	0.008	0	0.004	0
	K_{PA}	0.832	0.031	0.007	1.366	0.006	0.013
	K_{PB}	0.224	0.005	0.007	0.061	0	0.001
	K_{PC}	0.192	0.006	0.015	0.057	0.005	0.004
	K_{AB}	2.464	0	0	0.260	0.040	0
	K_{AC}	2.936	0.160	0.010	0.362	0.059	0
	K_{BA}	0	0	0	0	0	0.017
	K_{BC}	0	0.013	0.040	0	0	0
	K_{CA}	0	0	0	0	0	0.018
	K_{CB}	0	0	0	0	0	0
	K_{PA}	0.475	0.017	0.001	1.304	0.006	0.013
	K_{PB}	0.255	0.003	0.003	0.036	0.007	0.005
	K_{PC}	0.303	0.014	0.007	0.050	0.010	0.006
	K_{AB}	2.408	0.050	0	0.221	0.063	0
250-425 μm	K_{AC}	2.220	0.150	0	0.146	0.101	0.234
	K_{BA}	0	0	0.055	0	0	0
	K_{BC}	0	0	0.066	0	0	0.033
	K_{CA}	0	0	0	0	0	0
	K_{CB}	0	0	0	0	0	0
	K_{PA}	0.653	0.027	0.006	1.599	0.018	0.048
	K_{PB}	0.293	0.004	0.006	0.037	0.013	0.008
	K_{PC}	0.270	0.002	0.013	0.024	0.021	0.041

Con las partículas de menor tamaño ($<38 \mu\text{m}$) con el crudo pesado se presentaron flujos de la fracción C hacia B y A, y de B hacia A desde los 240 minutos de mezcla; mientras con el crudo liviano solo se presentaron flujos desde C hacia A y B con el mayor tiempo de mezcla. Este tipo de flujos representan la re-suspensión del crudo que ya se había desplazado desde la superficie hacia la columna de agua.

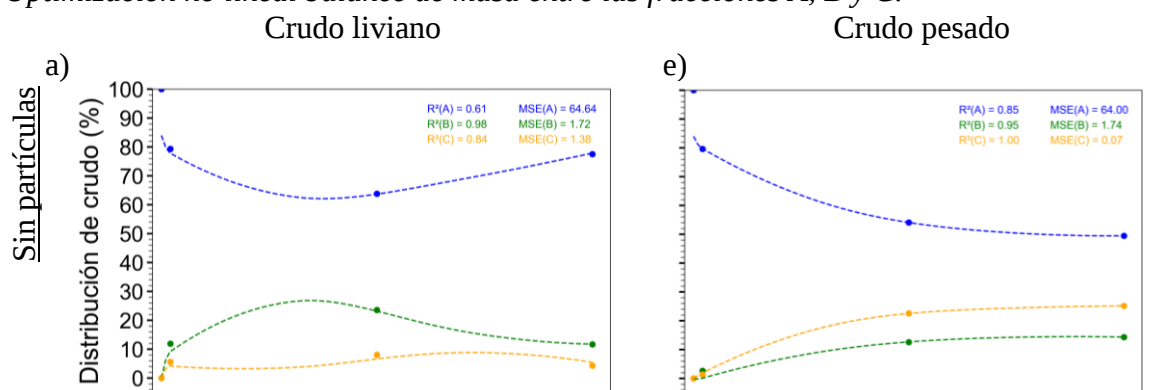
Con las partículas de tamaño intermedio (125-250 μm) en el crudo liviano no se presentaron flujos hacia la fracción A, mientras que con el crudo pesado si se observaron flujos K_{BA} y K_{CA} entre los 240 y 480 minutos de mezcla, lo que indica que en este caso si se presentó re-suspensión de parte del crudo pesado que ya se había desplazado hacia la columna de agua y sedimentado.

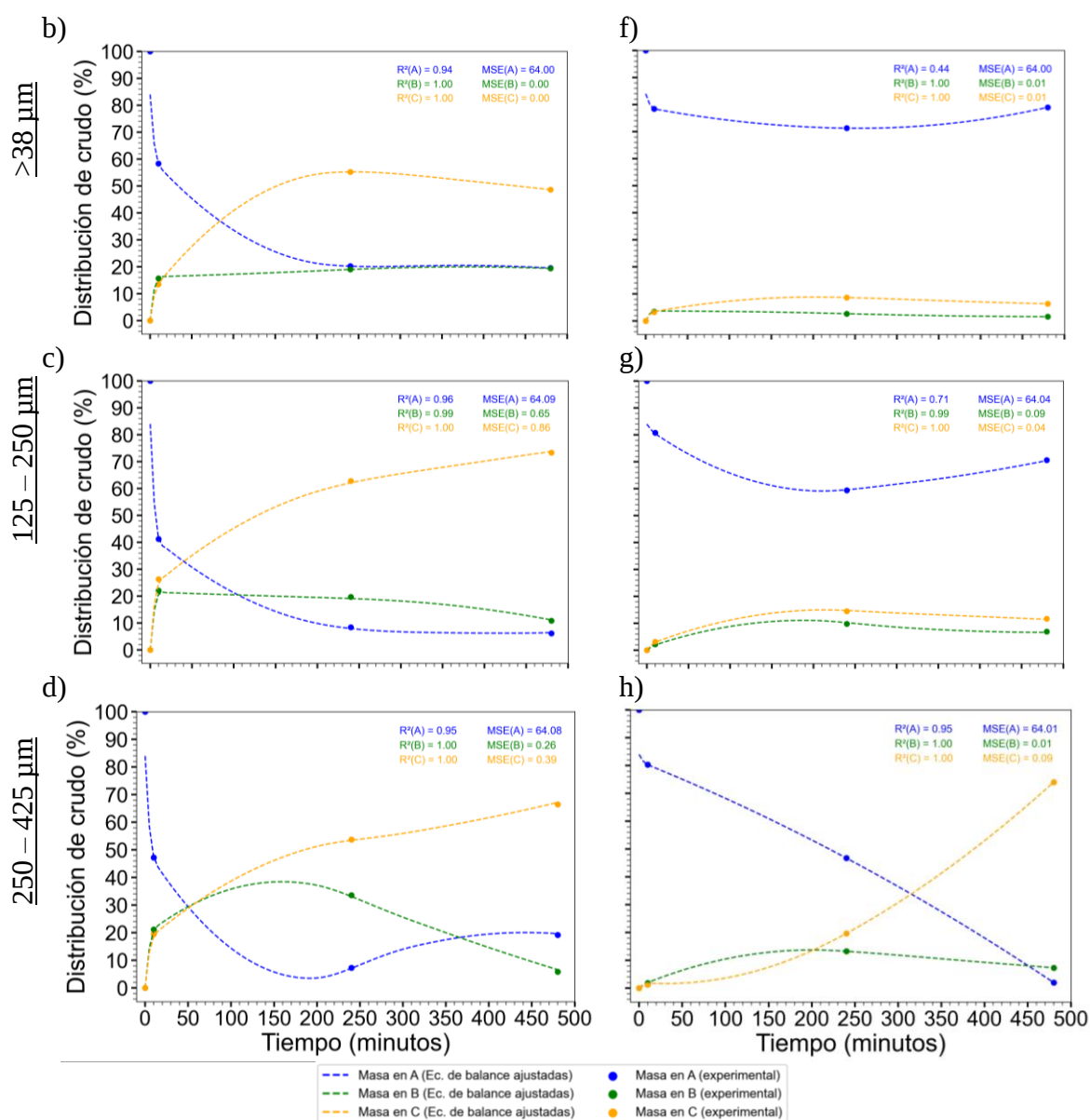
En la Figura 35 se presentan las gráficas correspondientes a los resultados de ajuste no lineal del sistema de ecuaciones del balance de masa, para cada crudo y tamaño de partículas usados en la etapa experimental. Tanto para el crudo liviano como para el pesado, los resultados permitieron evidenciar con gran precisión, en comparación con los resultados experimentales, el efecto de la presencia de partículas en el agua sobre la distribución másica del crudo en el agua; así como su relación con el tiempo de mezcla y el tamaño de grano.

Por ejemplo, en ausencia de partículas (Figura 35a y e) aunque la tendencia con ambos crudos fue a disminuir su concentración en la fracción flotante (A), proporcional al aumento del tiempo de mezcla, con el crudo liviano luego de 240 minutos el crudo resurgió a la superficie. En presencia de partículas el comportamiento de la distribución másica de ambos crudos en el agua cambió de forma diferenciada con el tamaño de grano.

Figura 35.

Optimización no lineal balance de masa entre las fracciones A, B y C.





Mientras todos los tamaños de grano propiciaron el aumento de la dispersión y sedimentación del crudo liviano (Figura 35b, 35c y 35d) con el crudo pesado el tamaño de menor (Figura 35f) e intermedio (Figura 35g) favorecieron su flotabilidad y solo el tamaño de partícula mayor (Figura 35h) aumentó drásticamente su sedimentación.

5.4. Discusión.

En el capítulo 2 se desarrolló una amplia descripción de los cambios que generó la presencia de partículas en la distribución másica de ambos crudos en el agua, por lo que en este capítulo la discusión se centra en el análisis del aporte de los resultados a la integración de este parámetro en modelos de derrames de hidrocarburos.

La mayoría de los modelos revisados en este capítulo evalúan la formación y transporte de los OPAs como entidades individuales (F. Cui et al., 2021; L. Cui et al., 2021; Fitzpatrick et al., 2016; Hayter et al., 2015; Jones & Garcia, 2018; Y. Li et al., 2022; Zhu, 2015; Zhu et al., 2018). Este tipo de aproximación tiene la ventaja de facilitar el establecimiento de parámetros específicos que influyen en el comportamiento de los OPAs en el agua y que pueden reproducirse o adaptarse en otros modelos y escenarios de derrames. No obstante, tal como se mencionó anteriormente, los mismos autores han sido enfáticos en que en sus modelos han tenido que incorporar una gran variedad de supuestos y que se carece de suficiente información experimental para su validación.

Sin embargo, la generación de datos experimentales para la validación de este tipo de modelos podría implicar un gran nivel de complejidad, puesto que las posibles combinaciones de parámetros para la formación de los OPAs (tamaño de gotas de crudo, tamaño de sedimentos, velocidad de flujo, eficiencia de coagulación, capacidad de adsorción de las partículas, etc.) y las características de los OPAs para incorporarlos a los modelos de transporte (tamaño, forma, conformación como gotas rodeadas de partículas o como partículas rodeadas de crudo, densidad, estabilidad, etc.) pueden ser muy variadas. En este sentido, D. French-McCay et al., (2019) por ejemplo, señalan que el tamaño de las gotas de crudo puede ser uno de los factores con mayor incertidumbre en la estimación del balance de masa de vertimientos de hidrocarburos en agua y que incluso otros autores han empezado a debatir respecto a si es posible que los modelos

numéricos existentes puedan hacer una estimación con buena exactitud del tamaño de las gotas de crudo en el agua.

Para simplificar el análisis del efecto de las partículas de sedimentos en el agua sobre la distribución de crudo derramado, en este trabajo se implementó una metodología centrada en la cuantificación de entradas y salidas de masa de crudo entre tres fracciones de la columna de agua a diferentes profundidades (flotante -A, disperso -B y sedimentado -C) sin considerar los fenómenos difusivos o convectivos dentro de cada fracción. Como resultado, se obtuvieron ecuaciones de balance de masa y el ajuste de coeficientes, capaces de reproducir con buena precisión los datos experimentales y representar las variaciones en la concentración de un crudo liviano y un crudo pesado en la columna de agua en función del tiempo de mezcla y el tamaño de las partículas de sedimentos.

Aunque no se conocen investigaciones similares a esta, el trabajo de Jones & García, (2018) ofrece algunos puntos de comparación, puesto que aplicaron un modelo numérico para evaluar el efecto de la presencia de sedimentos en el comportamiento de crudo en agua dulce, y concluyeron a través de un análisis de sensibilidad del modelo que la relación entre la cantidad de crudo sedimentado y el tamaño de las partículas es inversamente proporcional; lo cual contradice los resultados obtenidos en este trabajo. Aunque estas discrepancias pueden obedecer en gran medida al uso de crudos y partículas con características diferentes en ambos estudios, se debe considerar que Jones & García, (2018) utilizaron un modelo de formación de OPAs individuales de L. H. Zhao et al., (2016) que solo pudo ser validado con un tamaño de partículas de sedimentos, debido a la escasez de trabajos que puedan proporcionar información de características individuales de los OPAs; mientras que en este trabajo la simplificación del abordaje experimental permitió el ajuste

de modelos de balance másico para dos tipos de crudo, con tres tamaños de partículas diferentes y hasta 8 horas de mezcla, proporcionando una mayor oportunidad de validación y precisión.

En el capítulo 3 de este trabajo se evidenció que el crudo flotante (fracción A), disperso (fracción B) y sedimentado (fracción C) en agua dulce con partículas de sedimentos no mantiene una composición homogénea a lo largo del tiempo de mezcla. Por esta razón, aunque los datos obtenidos no permitieron establecer balances de masa específicos para diferentes tipos o grupos de hidrocarburos, sí se puede asegurar que tanto el crudo pesado como el liviano presentan una composición final diferente en las tres fracciones de la columna de agua.

5.5. Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se logró establecer ecuaciones de balance de masa con un alto nivel de precisión, que representan las alteraciones generadas por la presencia de partículas de sedimentos en el agua dulce sobre la distribución vertical del crudo derramado, bajo las condiciones experimentales ideales y específicas de este trabajo, por lo que no pueden ser tomadas fielmente para aplicación en condiciones de derrames reales o bajo otras condiciones experimentales.

Dado que la obtención de datos experimentales para validar los modelos actuales que consideran el efecto de los sedimentos en el comportamiento de derrames de hidrocarburos puede llegar a ser compleja, este trabajo demuestra que es posible realizar un primer acercamiento más generalizado mediante experimentación básica en laboratorio. Este enfoque no solo simplifica el proceso de obtención de datos, sino que también podría contribuir a acelerar el desarrollo y la validación de modelos para la gestión de derrames de hidrocarburos en agua dulce, donde el efecto de la presencia de sedimentos suspendidos en el agua tiene gran relevancia.

6. Recomendaciones.

A continuación, se presentan recomendaciones para la realización de futuros estudios que permitan un mayor entendimiento de los parámetros que intervienen en la interacción de crudo – sedimentos en agua dulce y su eventual incorporación a los modelos existentes para mejorar o ampliar su capacidad de predicción del comportamiento del derrame.

- Los experimentos de este estudio se enfocaron en evaluar los cambios en la distribución másica del crudo en agua dulce en movimiento continuo, sin incluir la extracción de alícuotas para otro tipo de análisis, con el fin de evitar la alteración del balance de masa. Para futuros estudios, se sugiere reproducir los experimentos incorporando la extracción de alícuotas para el análisis de características más detalladas como el tamaño, forma, estructura y velocidad de sedimentación de los OPAs formados, con el objetivo de obtener información complementaria que permita evaluar tanto la distribución másica del sistema como los fenómenos difusivos y convectivos en cada fracción, permitiendo análisis adicionales.
- Realizar experimentos similares utilizando sedimentos de distinta composición, otros tipos de crudo, variaciones en la velocidad de mezcla y diferentes proporciones crudo-partículas, para profundizar en el efecto de estos factores en el comportamiento del crudo vertido en agua dulce.
- Llevar a cabo estudios que analicen de forma independiente la influencia de la materia orgánica de los sedimentos en la distribución del crudo, con el fin de comprender mejor su papel en la adsorción y dispersión del contaminante.
- Incluir la evaluación de la distribución de los sedimentos en la columna de agua durante los experimentos de interacción con crudo, para establecer una relación cuantitativa entre las partículas y el crudo que permita evaluar su capacidad de adsorción.

- Evaluar la velocidad de sedimentación del crudo asociado a partículas durante los experimentos de interacción, con el fin de establecer una relación más precisa entre la sedimentación y la profundidad del cuerpo de agua.
- Reproducir la metodología de este estudio utilizando técnicas de caracterización del crudo en la columna de agua que permitan establecer un balance de masa detallado para cada especie de hidrocarburo.
- Reproducir la metodología de este estudio utilizando técnicas a mayor escala, como canales de flujo anular o hidráulicos, para mejorar la aproximación de los resultados de laboratorio a escenarios reales de derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua dulce.

Referencias

- Acter, T., Son, S., Kim, D., Yim, U. H., Barrow, M. P., Shi, Q., Uddin, N., & Kim, S. (2023). Environmental petroleomics – Application of ultrahigh-resolution mass spectrometry for molecular-level understanding of the fate of spilled oils. In *Trends in Environmental Analytical Chemistry* (Vol. 40). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00212>
- Ajaero, C., Vander Meulen, I., Heshka, N. E., Xin, Q., McMartin, D. W., Peru, K. M., Chen, H., McKenna, A. M., Reed, K., & Headley, J. V. (2024). Evaluations of Weathering of Polar and Nonpolar Petroleum Components in a Simulated Freshwater-Oil Spill by Orbitrap and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 38(8), 6753–6763. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04994>
- Ajjolaiya, L. O., Hill, P. S., Khelifa, A., Islam, R. M. D., & Lee, K. (2006). Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil-mineral aggregates. *Marine Pollution Bulletin*, 52(8), 920–927. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.12.006>
- Amir-Heidari, P., Arneborg, L., Lindgren, J. F., Lindhe, A., Rosén, L., Raie, M., Axell, L., & Hassellöv, I. M. (2019). A state-of-the-art model for spatial and stochastic oil spill risk assessment: A case study of oil spill from a shipwreck. *Environment International*, 126(February), 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.037>
- Asemani, M., Rabbani, A. R., & Sarafdokht, H. (2020). Evaluation of oil fingerprints similarity by a novel technique based on FTIR spectroscopy of asphaltene: Modified

moving window correlation coefficient technique. *Marine and Petroleum Geology*, 120.

<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104542>

- Barker, C. H., Kourafalou, V. H., Beegle-Krause, C. J., Boufadel, M., Bourassa, M. A., Buschang, S. G., Androulidakis, Y., Chassignet, E. P., Dagestad, K.-F., Danmeier, D. G., Dissanayake, A. L., Galt, J. A., Jacobs, G., Marcotte, G., Özgökmen, T., Pinardi, N., Schiller, R. V, Socolofsky, S. A., Thrift-Viveros, D., ... Zheng, Y. (2020). Progress in operational modeling in support of oil spill response. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(9), 1–55. <https://doi.org/10.3390/jmse8090668>
- Basile, P. A. (2018). *Transporte de sedimentos y morfodinámica de ríos aluviales*. UNR Editora. Editorial de la Universidad Nacional de Rosario.
- Bayona, J. M., Domínguez, C., & Albaigés, J. (2015). Analytical developments for oil spill fingerprinting. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 5, 26–34.
- Bazán Tapia, R. (2017). *Manual de procedimientos de los análisis de suelos y agua con fines de riego*.
- Bryan M. Hedgpeth, Kelly M. McFarlin, & Roger C. Prince. (2021). Crude Oils and their Fate in the Environment. In *Petrodiesel Fuels* (pp. 951–975). CRC Press.
- Cho, Y., Ahmed, A., Islam, A., & Kim, S. (2015). Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. *Mass Spectrometry Reviews*, 34(2), 248–263.
- Cui, F., Daskiran, C., Lee, K., & Boufadel, M. C. (2021). Transport and Formation of OPAs in Rivers. *Journal of Environmental Engineering*, 147(5), 04021012. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001875](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001875)

- Cui, L., Harris, C. K., & Tarpley, D. R. N. (2021). Formation of Oil-Particle-Aggregates: Numerical Model Formulation and Calibration. *Frontiers in Marine Science*, 8, 629476. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.629476>
- Fingas, M. (2016). Introduction to Spill Modeling. In *Oil Spill Science and Technology: Second Edition* (pp. 419–453). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809413-6.00008-4>
- Fingas, M. (2017). Introduction to Spill Modeling. In *Oil Spill Science and Technology: Second Edition* (Issue January 2017, pp. 419–453). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809413-6.00008-4>
- Fingas, M. (2021). Introduction to Oil Spill Behavior. In *Petrodiesel Fuels* (pp. 859–873). CRC Press.
- Fitzpatrick, F. A., Boufadel, M. C., Johnson, R., Lee, K., Graan, T. P., Bejarano, A. C., Zhu, Z., Waterman, D., Capone, D. M., & Hayter, E. (2015). *Oil-Particle Interactions and Submergence from Crude Oil Spills in Marine and Freshwater Environments: Review of the Science and Future Science Needs*.
- Fitzpatrick, F. A., Johnson, R., Zhu, Z., Waterman, D., McCulloch, R. D., Hayter, E. J., Garcia, M. H., Boufadel, M., Dekker, T., Soong, D. T., Hoard, C. J., & Lee, K. (2016). Integrated Modeling Approach for Fate and Transport of Submerged Oil and Oil-Particle Aggregates in a Freshwater Riverine Environment. *Proceedings of the Joint Federal Interagency Conference 2015*, 1783–1794.
- Floch, S. Le, Guyomarch, J., Merlin, F.-X. X., Stoffyn-Egli, P., Dixon, J., Lee, K., Le Floch, S., Guyomarch, J., Merlin, F.-X. X., Stoffyn-Egli, P., Dixon, J., & Lee, K. (2002). The

influence of salinity on oil-mineral aggregate formation. *Spill Science and Technology Bulletin*, 8(1), 65–71. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(02\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(02)00124-X)

French-McCay, D., Crowley, D., & McStay, L. (2019). Sensitivity of modeled oil fate and exposure from a subsea blowout to oil droplet sizes, depth, dispersant use, and degradation rates. *Marine Pollution Bulletin*, 146(July), 779–793. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.038>

French-McCay, D., Jayko, K., Li, Z., Horn, M., Isaji, T., & Spaulding, M. (2018). Volume II: appendix II-oil transport and fates model technical manual. *Simulation Modeling of Ocean Circulation and Oil Spills in the Gulf of Mexico*, 2, 2018–2040.

French-McCay, D. P., Frediani, M., & Gloekler, M. D. (2022). Modeling emulsification influence on oil properties and fate to inform effective spill response. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 908984.

Gaweł, B., Eftekhardakhah, M., & Øye, G. (2014). Elemental composition and fourier transform infrared spectroscopy analysis of crude oils and their fractions. *Energy and Fuels*, 28(2), 997–1003. <https://doi.org/10.1021/ef402286y>

Gong, Y., Zhao, X., Cai, Z., O'Reilly, S. E., Hao, X., & Zhao, D. (2014). A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: Influence on the fate, transport and remediation of oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 79(1–2), 16–33. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.024>

Guisande, C., Barreiro, A., Maneiro, I., Riveiro, I., Vergara, A. R., & Vaamonde, A. (2006). *Tratamiento de datos*. Díaz de Santos.

Gustitus, S. A., & Clement, T. P. (2017). Formation, Fate, and Impacts of Microscopic and Macroscopic Oil-Sediment Residues in Nearshore Marine Environments: A Critical

- Review. *Reviews of Geophysics*, 55(4), 1130–1157.
<https://doi.org/10.1002/2017RG000572>
- Hayter, E., Mcculloch, R., Redder, T., & Boufadel, M. (2015). *Modeling the Transport of Oil Particle Aggregates and Mixed Sediment in Surface Waters Environmental Laboratory*.
- Heshka, N. E., Peru, K. M., Xin, Q., Dettman, H. D., & Headley, J. V. (2022). High resolution Orbitrap mass spectrometry analysis of oxidized hydrocarbons found in freshwater following a simulated spill of crude oil. *Chemosphere*, 292.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133415>
- Ho, Q. N., Fettweis, M., Spencer, K. L., & Lee, B. J. (2022). Flocculation with heterogeneous composition in water environments: A review. *Water Research*, 213, 118147.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118147>
- Hook, S., Revill, A., & Irving, P. (2016). *Spilled oil: overview of composition, fate, effects and response options*. <https://www.ebsco.com/terms-of-use>
- Ibarra-Mojica, D. M., Barajas, C., Castro-Cardozo, A., & Pinilla-Pradilla, S. (2017). Análisis de derrames de hidrocarburos en Colombia en el periodo 2004-2017. In A. León Esteban, Y. P. Villabona, D. M. Ibarra-Mojica, C. M. Valderrama Rios, & J. B. García Martínez (Eds.), *Energía Renovable Y Materiales Para Nuevas Tecnologías En Colombia* (Vol. 1, p. 48).
- Ji, W., Boufadel, M., Zhao, L., Robinson, B., King, T., An, C., Zhang, B. H., & Lee, K. (2021). Formation of oil-particle aggregates: Impacts of mixing energy and duration. *Science of the Total Environment*, 795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148781>

- Jiang, P., Tong, S., Wang, Y., & Xu, G. (2021). Modelling the oil spill transport in inland waterways based on experimental study. *Environmental Pollution*, 284(December 2020), 117473. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117473>
- Jones, L., & Garcia, M. H. (2018). Development of a Rapid Response Riverine Oil–Particle Aggregate Formation, Transport, and Fate Model. *Journal of Environmental Engineering*, 144(12), 04018125. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001470](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001470)
- Keramea, P., Spanoudaki, K., Zodiatis, G., Gikas, G., & Sylaios, G. (2021). Oil spill modeling: A critical review on current trends, perspectives, and challenges. *Journal of Marine Science and Engineering*, 9(2), 181.
- Khelifa, A., Stoffyn-Egli, P., Hill, P. S., & Lee, K. (2002). Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: Effects of oil type and temperature. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(1), 19–30. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(02\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(02)00117-2)
- Khelifa, A., Stoffyn-Egli, P., Hill, P. S., & Lee, K. (2005). Effects of salinity and clay type on oil-mineral aggregation. *Marine Environmental Research*, 59(3), 235–254. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2004.05.003>
- Khelifa, D. A., Fingas, M., & Brown, C. (2008). Effects of Dispersants on Oil-SPM Aggregation and Fate in US Coastal Waters -Final report to The Coastal Response Research Center. In *The Coastal Response Research Center* . http://www.circac.org/wp-content/uploads/AliKhelifa_FinalReport_NoAppendices.pdf
- Kurita, T. (2021). Principal Component Analysis (PCA). In K. Ikeuchi (Ed.), *Computer Vision: A Reference Guide* (pp. 1013–1016). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63416-2_649

- Kvočka, D., Žagar, D., & Banovec, P. (2021). A review of river oil spill modeling. *Water*, 13(12), 1620.
- Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Li, W., Yu, Y., Xiong, D., Qi, Z., Fu, S., & Yu, X. (2022). Effects of chemical dispersant on the surface properties of kaolin and aggregation with spilled oil. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(20), 30496–30506. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17746-2>
- Li, Y., Zhu, Z., Soong, D. T., Khorasani, H., Wang, S., Fitzpatrick, F., & Garcia, M. H. (2022). FluOil: A Novel Tool for Modeling the Transport of Oil-Particle Aggregates in Inland Waterways. *Frontiers in Water*, 3. <https://doi.org/10.3389/frwa.2021.771764>
- Li, Z., Kepkay, P. E., Lee, K., King, T., Boufadel, M. C., & Venosa, A. D. (2007). Effects of chemical dispersants and mineral fines on crude oil dispersion in a wave tank under breaking waves. *Marine Pollution Bulletin*, 54(7), 983–993. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.02.012>
- Liu, R., Ji, W., Lee, K., & Boufadel, M. (2023). Modeling the Breakup of Oil–Particle Aggregates in Turbulent Environments for Projectile Penetration. *Langmuir*, 39(7), 2808–2817.
- Loh, A., & Yim, U. H. (2016). A review of the effects of particle types on oil-suspended particulate matter aggregate formation. *Ocean Science Journal*, 51(4), 535–548. <https://doi.org/10.1007/s12601-016-0050-8>

- Low, L. E., Siva, S. P., Ho, Y. K., Chan, E. S., & Tey, B. T. (2020). Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. *Advances in Colloid and Interface Science*, 277, 102117.
- Manning, A. J., Ye, L., Hsu, T.-J., Holyoke, J., & Penaloza-Giraldo, J. A. (2022). Oil-Mineral Flocculation and Settling Dynamics. In *River Deltas Research-Recent Advances*. IntechOpen.
- Marchi, I., Rudaz, S., & Veuthey, J. L. (2009). Atmospheric pressure photoionization for coupling liquid-chromatography to mass spectrometry: A review. In *Talanta* (Vol. 78, Issue 1, pp. 1–18). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.031>
- Miranda, D., & Restrepo, R. (2002). Los Derrames de Petroleo en Ecosistemas Tropicales, Un Atentado Contra el Futuro. *Innovation y Ciencia, El Avance de La Ciencia-A.C.A.C. Bogota, Colombia.*, X(1 Asociacion Colombiana para .), 45–51.
- Mishra, S., Sarkar, U., Taraphder, S., Datta, S., Swain, D., Saikhom, R., Panda, S., & Laishram, M. (2017). Principal Component Analysis. *International Journal of Livestock Research*, 1. <https://doi.org/10.5455/ijlr.20170415115235>
- Mitkidou, S., Kokkinos, N., Emmanouilidou, E., Yohannah, Y., Spanos, T., Chatzichristou, C., & Ene, A. (2022). Investigation of Petroleum Hydrocarbon Fingerprints of Water and Sediment Samples of the Nestos River Estuary in Northern Greece. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/app12031636>
- Odisu, T., Okieimen, C. O., & Ogbeide, S. E. (2021). Oil spill model development and application for predicting vertical transport of non-volatile aliphatic hydrocarbons in stagnant water: Case of Nigerian Niger Delta mangrove swamps. *Marine Pollution Bulletin*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111993>

- Omotoso, O. E., Munoz, V. A., & Mikula, R. J. (2002). Mechanisms of Crude Oil–Mineral Interactions. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(1), 45–54. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(02\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(02)00116-0)
- Owens, E., Taylor, E., Sergy, G., Lee, K., An, C. J., & Chen, Z. (2021). A Practical Model of the Natural Attenuation of Oil on Shorelines for Decision Support. *Journal of Environmental Informatics Letters*, 5, 48–60. <https://doi.org/10.3808/jeil.202100053>
- Petersen, J., Michel, J., Zengel, S., White, M., Lord, C., & Plank, C. (2002). Environmental Sensitivity Index Guidelines. Version 3.0. *NOAA Technical Memorandum NOS OR&R*, 11, 1–192. http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/ESI_Guidelines.pdf
- Prince, R. C., & Walters, C. C. (2022). Modern analytical techniques are improving our ability to follow the fate of spilled oil in the environment. In *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 36). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100787>
- Qi, Z., Yu, Y., Yu, X., Li, W., Fu, S., & Xiong, D. (2020). Effect of the concentration and size of suspended particulate matter on oil-particle aggregation. *Marine Pollution Bulletin*, 153(December 2019), 110957. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110957>
- Radović, J. R., Jaggi, A., Silva, R. C., Snowdon, R., Waggoner, D. C., Hatcher, P. G., Larter, S. R., & Oldenburg, T. B. P. (2020). Applications of FTICR-MS in oil spill studies. In *Deep Oil Spills: Facts, Fate, and Effects*. Springer.
- Santos, J. M., Wisniewski Jr, A., Eberlin, M. N., & Schrader, W. (2018). Comparing crude oils with different API gravities on a molecular level using mass spectrometric analysis. Part 1: Whole crude oil. *Energies*, 11(10), 2766.

- Stoffyn-Egli, P., & Lee, K. (2002). Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. *Spill Science and Technology Bulletin*, 8(1), 31–44. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(02\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(02)00128-7)
- Strawn, D. G. (2021). Sorption mechanisms of chemicals in soils. In *Soil Systems* (Vol. 5, Issue 1, pp. 1–22). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>
- Sun, J., Khelifa, A., Zhao, C., Zhao, D., & Wang, Z. (2014). Laboratory investigation of oil–suspended particulate matter aggregation under different mixing conditions. *Science of The Total Environment*, 473–474, 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.078>
- U.S. Energy Information Administration - EIA. (2016). *Offshore production nearly 30% of global crude oil output in 2015 to clarify that oil production discussed here includes lease condensates and hydrocarbon gas liquids*. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=28492>
- Wang, Z., & Stout, S. (2010). *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*. Elsevier.
- Waterman, D. M., & García, M. H. (2015). *Laboratory Tests of Oil-Particle Interactions in a Freshwater Riverine Environment with Cold Lake Blend Weathered Bitumen*. <https://archive.epa.gov/region5/enbridgespill/data/web/pdf/enbridgespill-kalamazoo-river-lab-tests-oil-particle-interactions-201508-95pp.pdf>
- Yu, Y., Qi, Z., Li, W., Fu, S., Yu, X., & Xiong, D. (2019). Effects of physical parameters and chemical dispersant on the formation of oil-particle aggregates (OPAs) in marine environments. *Marine Pollution Bulletin*, 148(April), 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.069>

- Yu, Y., Qi, Z., Xiong, D., Li, W., Yu, X., & Sun, R. (2022). Experimental investigations on the vertical distribution and properties of oil-mineral aggregates (OMAs) formed by different clay minerals. *Journal of Environmental Management*, 311, 114844. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114844>
- Yu, Y., Xiong, D., Qi, Z., Li, W., Sun, R., & Fu, S. (2022). Effects of Oil and Sediment Properties and Mixing States on the Formation and Settling of Oil-Particle Aggregates. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 127(2). <https://doi.org/10.1029/2020JC016896>
- Zhao, L., Boufadel, M. C., Geng, X., Lee, K., King, T., Robinson, B., & Fitzpatrick, F. (2016). A-DROP: A predictive model for the formation of oil particle aggregates (OPAs). *Marine Pollution Bulletin*, 106(1–2), 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.057>
- Zhao, L., Boufadel, M. C., Katz, J., Haspel, G., Lee, K., King, T., & Robinson, B. (2017). A New Mechanism of Sediment Attachment to Oil in Turbulent Flows: Projectile Particles. *Environmental Science and Technology*, 51(19), 11020–11028. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02032>
- Zhao, L. H., Boufadel, M. C., Geng, X., Lee, K., King, T. L., Robinson, B. J., & Fitzpatrick, F. A. (2016). A-DROP: A predictive model for the formation of oil particle aggregates (OPAs). *Marine Pollution Bulletin*, 106(1–2), 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.057>
- Zhao, L., Torlapati, J., Boufadel, M. C., King, T., Robinson, B., & Lee, K. (2014). VDROD: A comprehensive model for droplet formation of oils and gases in liquids - Incorporation

of the interfacial tension and droplet viscosity. *Chemical Engineering Journal*, 253, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.082>

Zhao, L., Wang, B., Armenante, P. M., Conmy, R., Boufadel, M. C., Org, W. A., Zhao, L., Wang, B., Armenante, P. M., Conmy, R., & Boufadel, M. C. (2015). Characterization of Turbulent Properties in the EPA Baffled Flask for Dispersion Effectiveness Testing. *Journal of Environmental Engineering*, 04015044. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001000](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001000)

Zhaowei, W., Yanqiu, Z., Zhiyu, Y., Bing, S., & Hui, L. (2019). Adsorption model of oil droplets interacting with suspended particulate materials in marine coastal environments. *Continental Shelf Research*, 173, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2018.12.010>

Zhong, X., Niu, H., Li, P., Wu, Y., & Liu, L. (2022). An Overview of Oil-Mineral-Aggregate Formation, Settling, and Transport Processes in Marine Oil Spill Models. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(5), 610. <https://doi.org/10.3390/jmse10050610>

Zhu, Z. (2015). *Three-Dimensional Numerical Modeling of Morrow Lake in Kalamazoo River, Michigan*. July 2021.

Zhu, Z., Waterman, D. M., & Garcia, M. H. (2018). Modeling the transport of oil–particle aggregates resulting from an oil spill in a freshwater environment. *Environmental Fluid Mechanics*, 18(4), 967–984. <https://doi.org/10.1007/s10652-018-9581-0>

Apéndice A. Reporte de laboratorio, SARA.

	LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	CÓDIGO: CM-FSE-12
	INFORME DE RESULTADOS Código: 991720-EY	VERSIÓN: 04
		PÁGINA 1 de 3

DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE LAS PRINCIPALES FAMILIAS DE HIDROCARBUROS PRESENTES EN MUESTRAS DE CRUDO: SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS Y ASFALTENOS (SARA)

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER-Escuela de Ingeniería Química (Cra 27, Calle 9. Lab 11B-Biomasa, Edificio Ingeniería Química, Campus central UIS, Bucaramanga, Santander).

CÓDIGO DE LA(S) MUESTRA(S): Véase Tabla 1

DESCRIPCIÓN DE LA(S) MUESTRA(S): Véase Tabla 1

FECHA DE RECEPCIÓN DE LA(S) MUESTRA(S): 2021-05-13

ANÁLISIS SOLICITADO: Determinación del porcentaje de las principales familias de hidrocarburos presentes en muestras de crudo: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

FECHA DE REALIZACIÓN DEL ANÁLISIS: 2021-06-01

FECHA DE ELABORACIÓN DEL INFORME: 2021-06-17

OBSERVACIONES O DESVIACIONES (SI APLICA):

Ítem	Observación
Embalaje en buen estado (sin fisuras, perforaciones, tapas quebradas, ni suciedad)	Ninguna
Embalaje adecuado (cava de icopor o de cartón)	Ninguna
Estado del almacenamiento de las muestras (bolsa plástica de cierre en buen estado, sin rupturas)	Ninguna
Cantidad de muestra (mínimo aproximado de 100 g)	Ninguna

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS
LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS SON VÁLIDOS ÚNICAMENTE PARA LA MUESTRA RECIBIDA EN EL
LABORATORIO, LA CUAL FUE SUMINISTRADA POR EL CLIENTE BAJO SUS CONDICIONES DE MUESTREO.

Carrera 27 – Calle 9, Ciudad Universitaria, Edificio 45, Bloque A Entrada 2A, Piso 2. Teléfono: +7 634 4000 Ext. 1140.
Línea directa: +7 645 6737. Fax +7 6358210. Celular (315) 879 3865. Bucaramanga, Colombia.
e-mail: elena@tucan.uis.edu.co, rene@tucan.uis.edu.co

	LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		CÓDIGO: CM-FSE-12
	INFORME DE RESULTADOS Código: 991720-EY		VERSIÓN: 04
			PÁGINA 2 de 3

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

La preparación de las muestras se llevó a cabo con base en las normas ASTM D6560, ASTM D1319 y ASTM D2549, por precipitación de los asfaltenos de la muestra (ca. 1 g) sometida a reflujo con n -pentano y posterior separación de los maltenos por cromatografía líquida de elución, empleando diferentes gradientes de polaridad n -hexano: acetato de etilo, para obtener las diferentes fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas.

3. RESULTADOS

En la **Tabla 1**, se observan los porcentajes de las fracciones constituyentes, pertenecientes a los hidrocarburos SARA, de las muestras enviadas por la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER-Escuela de Ingeniería Química**.

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS
LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS SON VÁLIDOS ÚNICAMENTE PARA LA MUESTRA RECIBIDA EN EL
LABORATORIO, LA CUAL FUE SUMINISTRADA POR EL CLIENTE BAJO SUS CONDICIONES DE MUESTREO.

Carrera 27 – Calle 9, Ciudad Universitaria, Edificio 45, Bloque A Entrada 2A, Piso 2. Teléfono: +7 634 4000 Ext. 1140.
Línea directa: +7 645 6737. Fax +7 6358210. Celular (315) 879 3865. Bucaramanga, Colombia.
e-mail: elena@tucan.uis.edu.co, rene@tucan.uis.edu.co

	LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		CÓDIGO: CM-FSE-12
	INFORME DE RESULTADOS Código: 991720-EY		VERSIÓN: 04
			PÁGINA 3 de 3

Tabla 1. Porcentajes de las fracciones SARA presentes en las muestras enviadas por la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER- Escuela de Ingeniería Química.**

Código interno UIS	Identificación de la muestra	Fracciones, % (p/p)*1				
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Volátiles
991720-01-EY	CRUDO - C1	58,2	20,2	8,2	3,0	10,4
991720-02-EY	CRUDO - C3	47,8	18,6	19,3	13,5	0,8
991720-03-EY	CRUDO - C7	43,6	19,4	20,6	15,2	1,2

*1 Promedio de dos mediciones.

	Nombre	Profesión	Cargo
Elaboró	William SALGAR RANGEL	Químico M.Sc.	Subdirector Técnico
Revisó	Jessica V. ARDILA ANTOLINES	Química	Subdirectora de Aseguramiento de Calidad
Autorizó	Elena E. STASHENKO	Química Ph.D.	Directora General Laboratorio CROM-MASS
Informe firmado digitalmente.			

Firmado digitalmente por WILLIAM SALGAR RANGEL
Fecha: 2021/09/23 15:55:50 COT

Firmado digitalmente por JESSICA VIVIANA ARDILA ANTOLINES
Fecha: 2021/09/23 16:02:45 COT

Firmado digitalmente por ELENA STASHENKO
Fecha: 2021/09/23 16:38:18 COT

-- Final del informe de resultados--

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS
LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS SON VÁLIDOS ÚNICAMENTE PARA LA MUESTRA RECIBIDA EN EL
LABORATORIO, LA CUAL FUE SUMINISTRADA POR EL CLIENTE BAJO SUS CONDICIONES DE MUESTREO.

Carrera 27 - Calle 9, Ciudad Universitaria, Edificio 45, Bloque A Entrada 2A, Piso 2. Teléfono: +7 634 4000 Ext. 1140.
Línea directa: +7 645 6737. Fax +7 6358210. Celular (315) 879 3865. Bucaramanga, Colombia.
e-mail: elena@tucan.uis.edu.co, rene@tucan.uis.edu.co

Apéndice B. Resultados de PCA con tiempos de mezcla intermedios

Figura 36.

PCA con datos de IR del crudo liviano, pruebas 240 minutos (4 horas).

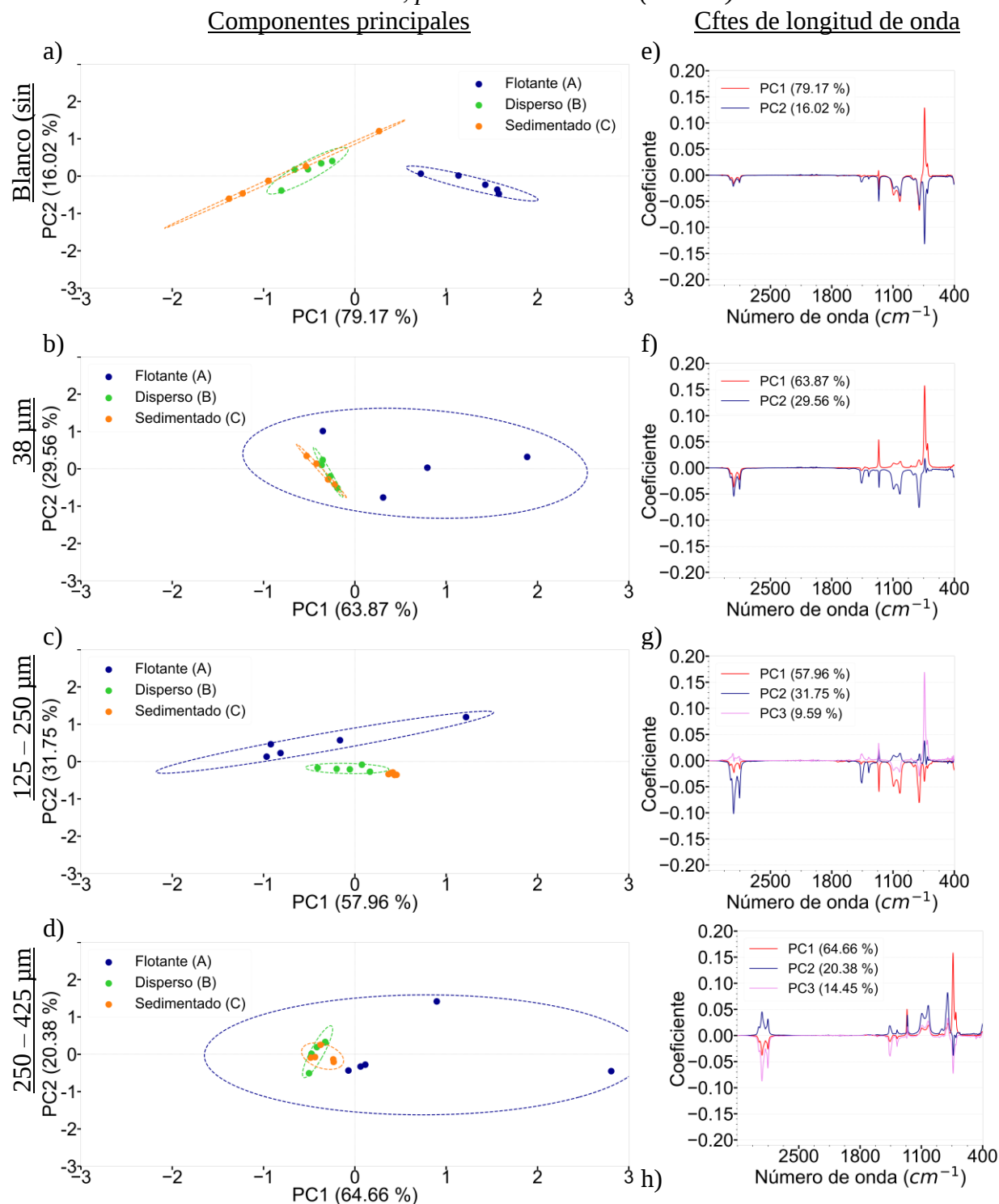
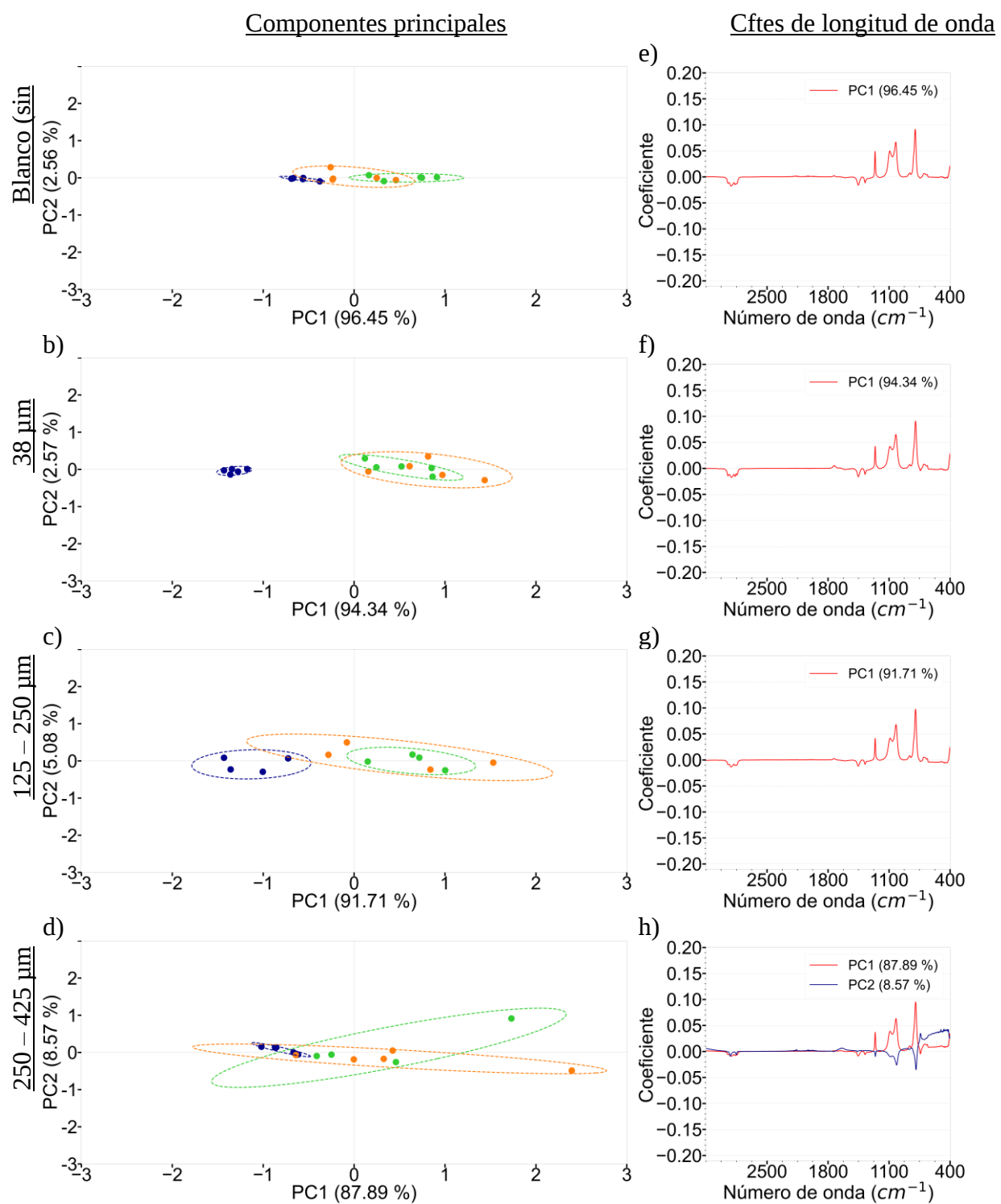


Figura 37.

PCA con datos de IR del crudo pesado, pruebas 240 minutos (4 horas).



Apéndice C. Referencias bibliográficas de aplicación o desarrollo de modelos de derrames de hidrocarburos en agua, en los últimos 10 años.

Título	Ambiente	Incluye el efecto de los sedimentos
Modeling of the Fate and Behaviors of an Oil Spill in the Azemmour River Estuary in Morocco	Mar	No
Simulation of Oil Spills in Inland Rivers	Río	No
Environmental Impact Assessment of a Wharf Oil Spill Emergency on a River Water Source	Río	No
FluOil: A Novel Tool for Modeling the Transport of Oil-Particle Aggregates in Inland Waterways. (Y. Li et al., 2022)	Ríos y lagos	Si
Modeling Emulsification Influence on Oil Properties and Fate to Inform Effective Spill Response. (D. P. French-McCay et al., 2022)	Río	Si
Prediction model and consequence analysis for riverine oil spills	Río	No
Numerical Simulations of Sudden Oil Spills in Typical Cross-Border Rivers in the Yangtze River Delta Region	Mar	No
Formation of Oil-Particle-Aggregates: Numerical Model Formulation and Calibration. (L. Cui et al., 2021)	Mar	Si
Oil spill model development and application for predicting vertical transport of non-volatile aliphatic hydrocarbons in stagnant water: Case of Nigerian Niger Delta mangrove swamps. (Odisu et al., 2021)	Mar (manglares)	Si
Modelling the oil spill transport in inland waterways based on experimental study. (Jiang et al., 2021)	Ríos	No
Numerical Modelling of Oil Spill Transport in Tide-Dominated Estuaries: A Case Study of Humber Estuary, UK	Estuario	No

Título	Ambiente	Incluye el efecto de los sedimentos
Transport and Formation of OPAs in Rivers (F. Cui et al., 2021)	Río	Si
Model-based reconstruction of the Ulysse-Virginia oil spill, October–November 2018	Mar	No
An enhanced multiphase ISPH-based method for accurate modeling of oil spill	Mar	No
Adsorption model of oil droplets interacting with suspended particulate materials in marine coastal environments. (Zhaowei et al., 2019)	Mar	Si
Sensitivity of modeled oil fate and exposure from a subsea blowout to oil droplet sizes, depth, dispersant use, and degradation rates. (D. French-McCay et al., 2019)	Mar	Si
A state-of-the-art model for spatial and stochastic oil spill risk assessment: A case study of oil spill from a shipwreck	Mar	No
Volume II: appendix II-oil transport and fates model technical manual. (D. French-McCay et al., 2018)	Mar	Si
Development of a Rapid Response Riverine Oil–Particle Aggregate Formation, Transport, and Fate Model. (Jones & Garcia, 2018)	Río	Si
Modeling the transport of oil–particle aggregates resulting from an oil spill in a freshwater environment. (Zhu et al., 2018)	Río	Si
Modeling oil spill trajectory in Bosphorus for contingency planning.	Mar	No
Integrated Modeling Approach for Fate and Transport of Submerged Oil and Oil-Particle Aggregates in a Freshwater Riverine Environment. (Fitzpatrick et al., 2016)	Río	Si

Título	Ambiente	Incluye el efecto de los sedimentos
A-DROP: A predictive model for the formation of oil particle aggregates (OPAs). (L. H. Zhao et al., 2016)	Mar	Si
Spill response evaluation using an oil spill model	Mar	No
Three-Dimensional Numerical Modeling of Morrow Lake in Kalamazoo River , Michigan. (Zhu, 2015)	Lago	Si
Modeling the Transport of Oil Particle Aggregates and Mixed Sediment in Surface Waters Environmental Laboratory. (Hayter et al., 2015)	Río	Si
A cross-scale numerical modeling system for management support of oil spill accidents	Mar y río	No
A Lagrangian/Eulerian oil spill model for continental waters	Río	No