

Evaluación del efecto del tiempo de mezclado en la formación de Oil-Particle Aggregates -
OPAs, aplicando Baffled Flask Test.

Natalia Hernández Jalkh y María Paula Martínez Acosta

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniera Química

Director

Crisóstomo Barajas Ferreira

M. Sc. Ingeniería Química

Codirector

Diana Marcela Ibarra Mojica

M. Sc. Ingeniería Química

Ingeniera Sanitaria y Ambiental

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2020

Agradecimientos

Primeramente, a Dios para él la gloria y la honra.

A mis papas, mis hermanas, mi cuñado y marianita, por su ayuda, paciencia y comprensión.

A todos los familiares que creyeron en mí y me dieron ánimos.

A Alexander Barreto por ser mi compañero incondicional y no dejarme sola.

A Duván, Cesar, Camila, Hugo, Francisco, Paula Andrea, Paula Álvarez, Hellen, por estar conmigo por más de 6 años.

A Maira, Juan Sebastián, Jorge, Laura, Samuel y sobre todo mi compañera de tesis Paula, porque son como mi familia.

A el profesor Crisóstomo y nuestra codirectora Diana, por guiarnos y por permitirnos aprender de ellos.

A cada persona que ayudo a que este proyecto culminara, al CIDES, al LEAM y sobre todo a la UIS por todas las ayudas y enseñanzas que me dejaron.

NATALIA HERNÁNDEZ JALKH

Agradecimientos

A Dios por brindarme la oportunidad de terminar esta etapa de mi vida con éxito.

A mis padres, Edgar Martinez y Martha Acosta por apoyarme incondicionalmente en esta aventura, por estar ahí cuando más los necesité y por siempre creer en que soy la mejor.

A mi hermano Samuel por llenar mi vida de locura y alegría, por ser un niño maravilloso el cual estoy segura de que será un grandioso hombre.

A mi Familia por creer en mí y apoyarme, dándome ánimos en todo momento.

A Juan De la Ossa por motivarme cada día a ser una mejor persona, por apoyarme en todos mis proyectos y convertirte en mi familia.

A Natalia Hernández mi compañera de tesis, por siempre apoyar mis ideas, por todos los cafés juntas y espero que vengan más, por lidiar con mi estrés y por trabajar juntas como equipo.

A Camila Álvarez porque a pesar de la distancia siempre estuvo para mí, creyó en mí, me apoyó y ya sea en los momentos malos o buenos es incondicional en mi vida como yo en la suya.

A todos mis compañeros de la Universidad que estuvieron para aguantar todas mis locuras, niñadas y mal genios durante mi carrera y aun así estuvieron para mí y creyeron en que sería una gran profesional.

Al Profesor Crisóstomo Barajas y a Diana Ibarra por guiarnos durante esta etapa de nuestra carrera, por la paciencia y sus consejos.

Y finalmente a todas las personas que nos colaboraron en el laboratorio, A Teresa Olivera por su ayuda y a todos aquellos que aportaron un grano de arena.

MARIA PAULA MARTÍNEZ ACOSTA

Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	13
1.1. Objetivo General.....	13
1.2. Objetivos Específicos	13
2. Cuerpo del Trabajo.....	14
2.1. Marco teórico y estado del arte.....	14
2.1.1. Derrame de hidrocarburos en ríos y su comportamiento.....	14
2.1.2. Interacción de hidrocarburos-partículas	15
2.1.3. Pruebas de matraz con deflectores (Baffled Flask Test - BFT).....	17
2.2. Metodología.....	19
2.2.1. Fase 1. Determinación de la distribución granulométrica de una muestra de sedimentos naturales provenientes del río Magdalena.....	20
2.2.2. Fase 2. Evaluación de metodologías de filtración y extracción para la separación del complejo agua-partículas-crudo obtenido mediante la aplicación de Baffled Flask Test.	21
2.2.2.1. Etapa 1: Filtración al vacío del complejo agua-partículas-crudo obtenido en el BFT.....	21
2.2.2.2. Etapa 2: Extracción de crudo del complejo agua-crudo obtenido en el BFT.	22
2.2.3. Fase 3. Efecto del tiempo de mezclado en la formación de las OPAs en las fases de la columna de agua.	25
2.2.3.1. Etapa 1: Prueba del Matraz con deflectores.....	25
2.2.3.2. Etapa 2: Balances de masa de partículas y crudo del BF.....	26
2.3. Resultados y análisis.....	28
2.3.1. Determinación de la distribución granulométrica de una muestra de sedimentos naturales provenientes del río Magdalena	28
2.3.2. Evaluación de metodologías de filtración y extracción para la separación del complejo agua-partículas-crudo obtenido mediante la aplicación de Baffled Flask Test.	30
2.3.2.1. Filtración al vacío del complejo agua-partículas-crudo obtenido en el BFT.....	30

2.3.2.2. Extracción de crudo del complejo agua-crudo obtenido en el BFT.....	31
2.3.3. Efecto del tiempo de mezclado en la formación de las OPAs en las fases de la columna de agua.	33
2.3.3.1. Efecto de la presencia de partículas en el comportamiento del crudo en la columna de agua.	33
3. Conclusiones.	38
4. Recomendaciones.....	40
Referencias bibliográficas.....	41
Apéndices.....	45

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Distribución granulométrica (tamizado en húmedo) y distribución granulométrica corregida (tamizado en húmedo con ultrasonido) para la muestra de sedimentos P2-Orilla.</i>	28
Tabla 2. <i>Clasificación de las partículas según su tamaño.....</i>	29
Tabla 3. <i>Porcentaje de recuperación de partículas para cada filtro.</i>	30
Tabla 4. <i>Porcentaje de recuperación de crudo usando diferentes proporciones de DCM para la extracción.....</i>	31
Tabla 5. <i>Porcentaje de recuperación de crudo usando la proporción de DCM propuesta.</i>	32
Tabla 6. <i>Porcentajes de recuperación de crudo para cada uno de los casos estudiados.</i>	33
Tabla 7. <i>Distribución granulométrica de P2-Orilla.</i>	46
Tabla 8. <i>Porcentajes de recuperación de partículas utilizando filtros hidrofóbicos e hidrofílicos y filtros de Celulosa.</i>	46
Tabla 9. <i>Porcentaje de recuperación de crudo usando diferentes metodologías de Extracción.</i>	47

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Transformación de la mancha de crudo en ríos, Adaptado de (Yapa & Tao Shen, 1994).</i>	14
Figura 2. <i>Formación y movimiento de varios tipos de OPAs en sistemas riverreños. Adaptado de (Gong et al., 2014).</i>	16
Figura 3. <i>Esquema de a) Swirling Flask (SF) y b) Baffled Flask (BF) (Kaku et al., 2006).</i>	18
Figura 4. <i>Esquema metodológico del proyecto.</i>	19
Figura 5. <i>Montaje de separación de fases.</i>	23
Figura 6. <i>Fases en el embudo.</i>	26
Figura 7. <i>Porcentaje de distribución en peso de las partículas presentes en P2-Orilla.</i>	30
Figura 8. <i>Comparación del comportamiento de la recuperación del crudo en presencia de partículas según el tiempo para la fase A (a), fase B (b) y fase C (c). Línea roja: pruebas con presencia de partículas; línea negra: Referencias.</i>	35
Figura 9. <i>Comportamiento de las partículas y el crudo en la Fase C de la columna de agua....</i>	37
Figura 10. <i>Curva de calibración en el espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 235 nm.</i>	45

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Curva de calibración a 235 nm.	45
Apéndice B. Distribución granulométrica.	46
Apéndice C. Comprobación de los filtros.	46
Apéndice D. Pruebas de Metodologías para la Extracción de Crudo.	47

Resumen

Título: Evaluación del efecto del tiempo de mezclado en la formación de Oil-Particle Aggregates – OPAs, aplicando Baffled Flask Test*

Autores: María Paula Martínez Acosta, Natalia Hernández Jalkh**

Palabras Clave: OPAs, Matraz con deflectores, Tiempo de Agitación, Extracción líquido-líquido, Filtración al vacío,

Descripción:

Durante un derrame de hidrocarburos en cuerpos de agua, gran parte se evapora, dispersa o permanece en la superficie, estas sustancias se acumulan y forman una capa hidrofóbica, la cual interactúa con partículas suspendidas y sedimentables presentes en el cuerpo de agua, formando agregados que reciben el nombre de OPAs (agregados Hidrocarburo-partículas), en esta interacción se incluyen partículas orgánicas y minerales, las cuales se consideran dispersantes naturales que afectan el destino y transporte del crudo. El análisis de esta interacción hidrocarburo-partícula en un cuerpo de agua se puede realizar a escala laboratorio mediante Baffled Flask Test (BFT), la cual es una prueba que consiste en someter una mezcla de agua-crudo-partículas (sedimentos) a agitación constante; teniendo en cuenta esto, se quiso evaluar como afectaba el tiempo de mezclado en la formación de los agregados Hidrocarburo-partículas (OPAs) en un cuerpo de agua, por lo tanto, se tomó como caso de estudio un crudo colombiano y partículas naturales provenientes del río Magdalena. Para realizar este estudio, primero se determinó la distribución granulométrica al sedimento del río Magdalena, dando como resultado que limo-arcilla son las partículas que se encuentran en mayor cantidad en este tipo de muestra. Después, se estableció la metodología para el complejo agua-partículas-crudo obtenidos mediante la aplicación de BFT, mostrando que la mejor proporción agua-DCM para la extracción líquido-líquido es 1:0,3/1:0,2/1:0,2 y que el uso del filtro de celulosa ofrece mayor practicidad para la filtración al vacío. Por último, se realizó el montaje del BFT a 200 rpm, con una cantidad de partículas manteniendo la proporción 1:1 de hidrocarburo-partículas en ppm, para diferentes horas (1,4,8,16), dando como resultado que en tiempos menores de 4 horas es donde se favorecía la formación de OPAs.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Crisóstomo Barajas Ferreira. M. Sc. Ingeniería Química. Codirector: Diana Marcela Ibarra Mojica. M. Sc. Ingeniería Química, Ingeniera Sanitaria y Ambiental

Abstract

Title: Evaluation of the effect of mixing time on the formation of Oil-Particle Aggregates

- OPAs, applying Baffled Flask Test*

Authors: María Paula Martínez Acosta, Natalia Hernández Jalkh**

Key words: OPAs, Baffled Flask, Mixing Time, Liquid-liquid extraction, Vacuum filtration.

Description:

During an oil spill in water bodies, much of it evaporates, disperses or remains on the surface, these substances accumulate and form a hydrophobic layer, which interacts with suspended and settleable particles present in the body of water, forming aggregates which are called OPAs (aggregates hydrocarbon-particles), this interaction includes organic and mineral particles, which are considered natural dispersants affecting the destination and transport of crude oil. The analysis of this hydrocarbon-particle interaction in a body of water can be performed at laboratory scale by Baffled Flask Test (BFT), which it is a test which comprises subjecting a mixture of water-crude oil-particles (sediment) to constant agitation; Taking this into account, we wanted to evaluate how the mixing time affected the formation of Hydrocarbon-particle aggregates (OPAs) in a body of water, therefore, It took a Colombian oil and natural particles from the Magdalena River as a study case. To carry out this study, first the particle size distribution of the Magdalena River sediment was determined resulting silt-clay particles are found in greater amounts in this type of sample. Then, the methodology was established for the complex water-particle-oil obtained by applying BFT, showing that the best ratio water-DCM for liquid-liquid extraction is 1: 0.3 / 1 0.2 / 1: 0,2 and that the use of the cellulose filter provides greater convenience for the vacuum filtration. Finally, the assembly of the BFT was carried out at 200 rpm, with a quantity of particles maintaining the 1: 1 ratio of hydrocarbon-particles in ppm, for different times (1,4,8,16), resulting in that in times less than 4 hours is where the formation of OPAs was favored.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Crisóstomo Barajas Ferreira. M. Sc. Chemical Engineering. Co-director: Diana Marcela Ibarra Mojica. M. Sc. Chemical Engineering, Sanitary and Environmental Engineering.

Introducción

A nivel mundial, los problemas de contaminación tanto en suelos como en agua y aire se deben principalmente a acciones humanas ocasionadas en gran medida por procesos de extracción de recursos naturales, en este caso en particular la exploración, extracción y el transporte de hidrocarburos. Durante estos procesos la contaminación es generada por derrames accidentales los cuales son muy comunes en la industria petrolera, esto debido al aumento de la extracción y producción de compuestos hidrocarbonados (Velásquez Arias, 2017).

En Colombia estos derrames afectan principalmente fuentes hídricas, fauna y flora, generando deterioro o cambios drásticos en el paisaje (Velásquez Arias, 2017). Entre 2004 y 2017, ocurrieron cerca de 6.300 derrames de petróleo en Colombia. Estos incidentes se presentaron con mayor frecuencia durante las etapas de producción y transporte con 51% y 45% de los casos totales respectivamente (Ibarra-mojica, Barajas-ferreira, Kafarov, Forero, & Duran, 2018). Castro-Cardozo & Pinilla-Pradilla (2017) establecieron que en los años (2004-2017) alrededor del 30% de los derrames de hidrocarburo en el país habrían afectado cuerpos de agua dulce, donde el río Magdalena constituye la vía de transporte fluvial más importante del país, y el 91 % de los productos transportados corresponde a hidrocarburos (Ibarra-Mojica et al., 2017; Ibarra-mojica et al., 2018).

Durante un derrame de hidrocarburos en cuerpos de agua, gran parte se evapora, dispersa o permanece en la superficie del agua, estas sustancias se acumulan y forman una capa hidrofóbica induciendo a la fragmentación de los agregados, afectando la cobertura vegetal y modificando las poblaciones microbianas del ambiente (Díaz-Martínez, Alarcón, Ferrera-Cerrato, Almaraz-Suarez, & García-Barradas, 2013). La capa fragmentada interactúa con las partículas suspendidas y

sedimentables presentes en el río, formado agregados (Hospital, Tech, Matthieu, & Stronach, 2016). Dichos agregados han sido denominados como oil-particle aggregates – OPAs (Agregados Hidrocarburo-Partículas) e incluyen partículas orgánicas y minerales, los cuales se consideran dispersantes naturales que afectan el destino y transporte del crudo (Fitzpatrick et al., 2015; National Academies of Sciences and Medicine, 2016; Zhao et al., 2016).

Las implicaciones ecológicas que tienen las OPAs varían dependiendo de si se encuentran en suspensión o si se sedimentan. En estado de suspensión podrían incrementar la degradación biológica de los hidrocarburos, por el contrario, si se sedimentan, se podría presentar un aumento de los efectos perjudiciales en los organismos vivos en el lecho del cuerpo de agua (Fitzpatrick et al., 2015).

El análisis de la interacción hidrocarburo-partícula en un cuerpo de agua puede realizarse a escala laboratorio mediante Baffled Flask Test (prueba de matraz con deflectores), en el cual se somete una mezcla de agua-crudo-partículas (sedimentos) a agitación constante (Kaku, Boufadel, Venosa, & Weaver, 2006). Sin embargo, en la literatura no se cuenta con un estándar respecto al tiempo de agitación que se debe aplicar en las pruebas, por lo que mediante el presente trabajo se evaluó la influencia del tiempo de agitación en la formación de OPAs, usando un crudo colombiano y partículas naturales provenientes del río Magdalena.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto del tiempo de mezclado en la formación de oil-particle aggregates – OPAS, aplicando Baffled Flask Test.

1.2. Objetivos Específicos

Determinar la distribución granulométrica de una muestra de sedimentos naturales provenientes del río Magdalena.

Evaluar metodologías de filtración y extracción para la separación del complejo agua-partículas-crudo obtenido mediante la aplicación de Baffled Flask Test.

Establecer el efecto del tiempo de mezclado, en la formación de las OPAs, utilizando partículas de origen natural y un crudo colombiano, mediante la aplicación de Baffled Flask Test.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1. Marco teórico y estado del arte

2.1.1. Derrame de hidrocarburos en ríos y su comportamiento

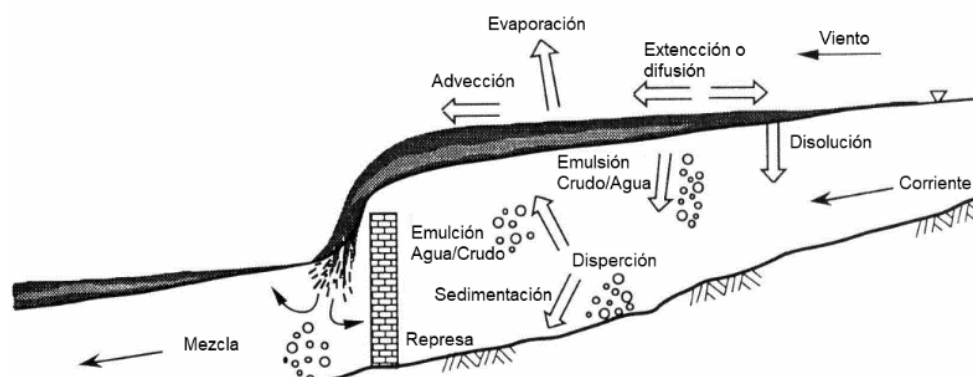
Los hidrocarburos son combustibles fósiles con una amplia cantidad de usos a nivel mundial, generalmente fundamentales en la industria energética, estos están presentes en la naturaleza gracias a la biomasa acumulada durante años (Velásquez Arias, 2017).

Un derrame de hidrocarburos es una amenaza real causante de daños ambientales a largo plazo, perjudicando las orillas de los ríos, la vida silvestre, instalaciones recreativas y a los suministros de agua para las áreas cercanas a lo largo del río (Yapa et al., 1994; Yapa, Shen, Wang, & Angamma, 1992).

El destino del crudo en un río se ve afectado por varios procesos fisicoquímicos y biológicos, los cuales dependen de las propiedades del crudo, así como de las condiciones hidráulicas, las condiciones ambientales del río y la presencia de estructuras como represas. En la Figura 1 se pueden esquematizar los procesos fisicoquímicos que rigen el comportamiento del crudo (Guo & Wang, 2009; Yapa et al., 1992).

Figura 1.

Transformación de la mancha de crudo en ríos, Adaptado de (Yapa & Tao Shen, 1994).



Una vez ocurrido el derrame, el hidrocarburo entra en contacto con la superficie del cuerpo de agua creando una mezcla bifásica compuesta por una fase continua (el agua) y una fase discontinua (el crudo), la cual sufre un proceso de advección y difusión mecánica provocando la formación de una mancha superficial cubriendo un área determinada que puede desplazarse con el viento y la corriente del río. Durante las primeras horas del derrame, el crudo presenta un proceso de evaporación en el cual pierde significativamente masa y volumen, adicionalmente los componentes más ligeros que no se evaporan son disueltos en la columna de agua (Arnold & Stewart, 2008; Zapata, Zapata Sánchez, Calle, & Parra, 2002).

En aguas turbulentas, el crudo se puede emulsionar con el agua creando dos escenarios, en el primero se generan emulsiones de agua-crudo debido al arrastre del agua dentro del crudo formando esferas densas de brea (Zapata et al., 2002), en el segundo, el aceite se mezcla verticalmente debido a la energía proporcionada por la corriente en cortos intervalos de tiempo y la fuerza de tensión interfacial del hidrocarburo; por lo tanto, el crudo se fracciona generando pequeñas gotas que se dispersan a lo largo de la columna de agua regresándolas a la superficie debido a la flotabilidad, o de lo contrario sedimentándolas debido al aumento de su densidad a causa de la evaporación, la disolución y también a la interacción del crudo con los sedimentos suspendidos presentes (Gong et al., 2014; Zapata et al., 2002).

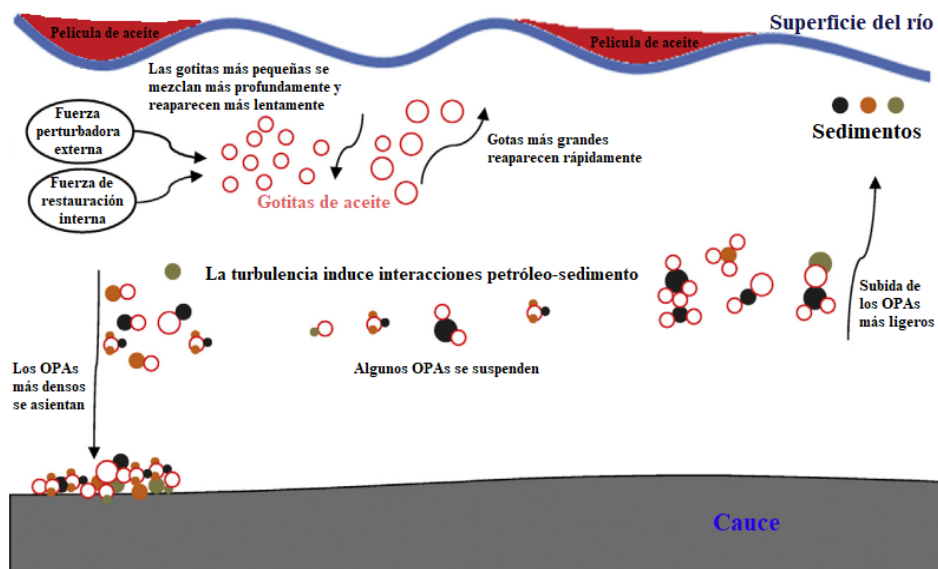
2.1.2. Interacción de hidrocarburos-partículas

Los patrones de dispersión usualmente pueden verse afectados por las interacciones de los hidrocarburos con las partículas presentes en el medio principalmente partículas de limo y arcilla (Hospital et al., 2016), generando la formación de OPAs (ver Figura 2), las cuales dependen en gran medida de las propiedades de las partículas, como el carácter oleofílico u oleofóbico de las mismas; además, de condiciones ambientales como la velocidad de la corriente del cuerpo de agua

y las propiedades del crudo (Gong et al., 2014; K Lee et al., 2011; Kenneth Lee, 2002). Dicha formación es causada por interacciones de carga eléctrica entre las partículas y el crudo con un intermediario de cationes (Bandara, Yapa, & Xie, 2011). Al transcurrir el tiempo, las partículas se van acumulando alrededor del área superficial de las gotas del crudo y se puede decir que la interacción termina cuando la gota se encuentra totalmente cubierta (Fitzpatrick et al., 2015; Zhao et al., 2016).

Figura 2.

Formación y movimiento de varios tipos de OPAs en sistemas rivereños. Adaptado de (Gong et al., 2014).



En el momento en que las partículas se adhieren a la gota, estas actúan como una barrera que aleja a las gotas entre sí e impiden la coalescencia del crudo, esto sucede hasta lograr una monocapa de partículas alrededor de la gota formando una OPA estable. (Arnold & Stewart, 2008; Zhao et al., 2016).

Dependiendo del tamaño de las partículas existen dos tipos de OPAs, el Tipo 1 se presenta cuando gotas de crudo son recubiertas por las partículas coloidales pequeñas que a su vez se

estabilizan a lo largo del tiempo, esta clase de OPA tiene a contener mayor cantidad de crudo en su interior y es la más estudiada en literatura (Frelichowska, Bolzinger, & Chevalier, 2010; Gong et al., 2014; Zhao et al., 2016). Por el contrario, el tipo 2 ocurre cuando partículas más grandes son recubiertas por el aceite, este tipo de OPAs ocurre en presencia de partículas altamente hidrofóbicas y son muy complejas por lo que no son tan estudiadas como las Tipo 1 (Waterman & Garcia, 2015).

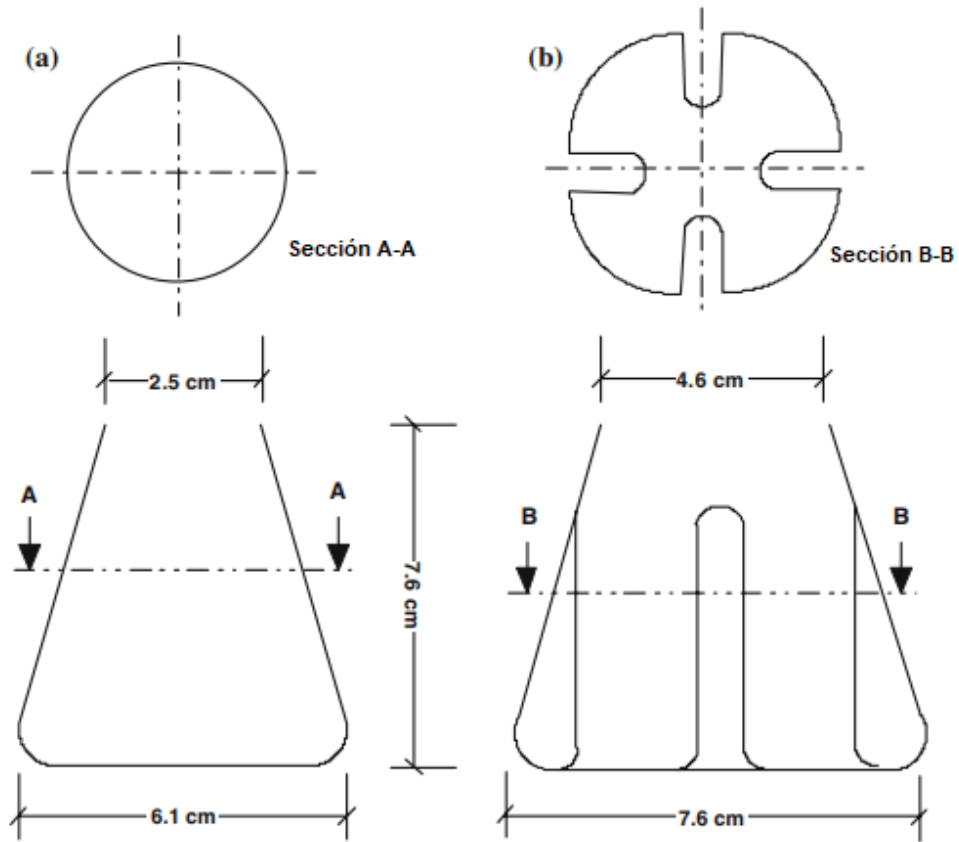
2.1.3. Pruebas de matraz con deflectores (Baffled Flask Test - BFT)

Con el fin de observar y estudiar la dispersión del crudo a nivel laboratorio, la agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) utilizó, desde 1994, la prueba Swirling Flask (SFT) como su metodología de análisis (Kaku et al., 2006; Venosa, King, & Sorial, 2002), pero esta prueba presentaba deficiencias en sus resultados y se identificó el diseño del matraz como el uno de los factores más importantes ya que este no lograba un régimen de mezcla acorde con el de los cuerpos de agua. Por tal motivo Sorial et al., 2004 consideró el rediseño del matraz empleado en la prueba proponiendo el matraz con deflectores - Baffled Flask (BF por sus siglas en ingles), el cual cuenta con cuatro deflectores (ver Figura 3), que inducen a un movimiento tridimensional por la agitación orbital, proporcionando suficiente energía de mezcla para generar una dispersión aproximada a la que se observa en los cuerpos de agua (Holder, Conmy, & Venosa, 2015) y presentando resultados reproducibles con buen estándar de repetibilidad¹ (Sorial et al., 2004).

¹ Reproducibilidad: se refiere al recálculo de resultados utilizando un conjunto fijo de datos y código. Repetibilidad: se refiere a rehacer experimentos y a la recreación de resultados de datos y códigos fijos. (Patil, Peng, & Leek, 2016).

Figura 3.

Esquema de a) *Swirling Flask (SF)* y b) *Baffled Flask (BF)* (Kaku et al., 2006).

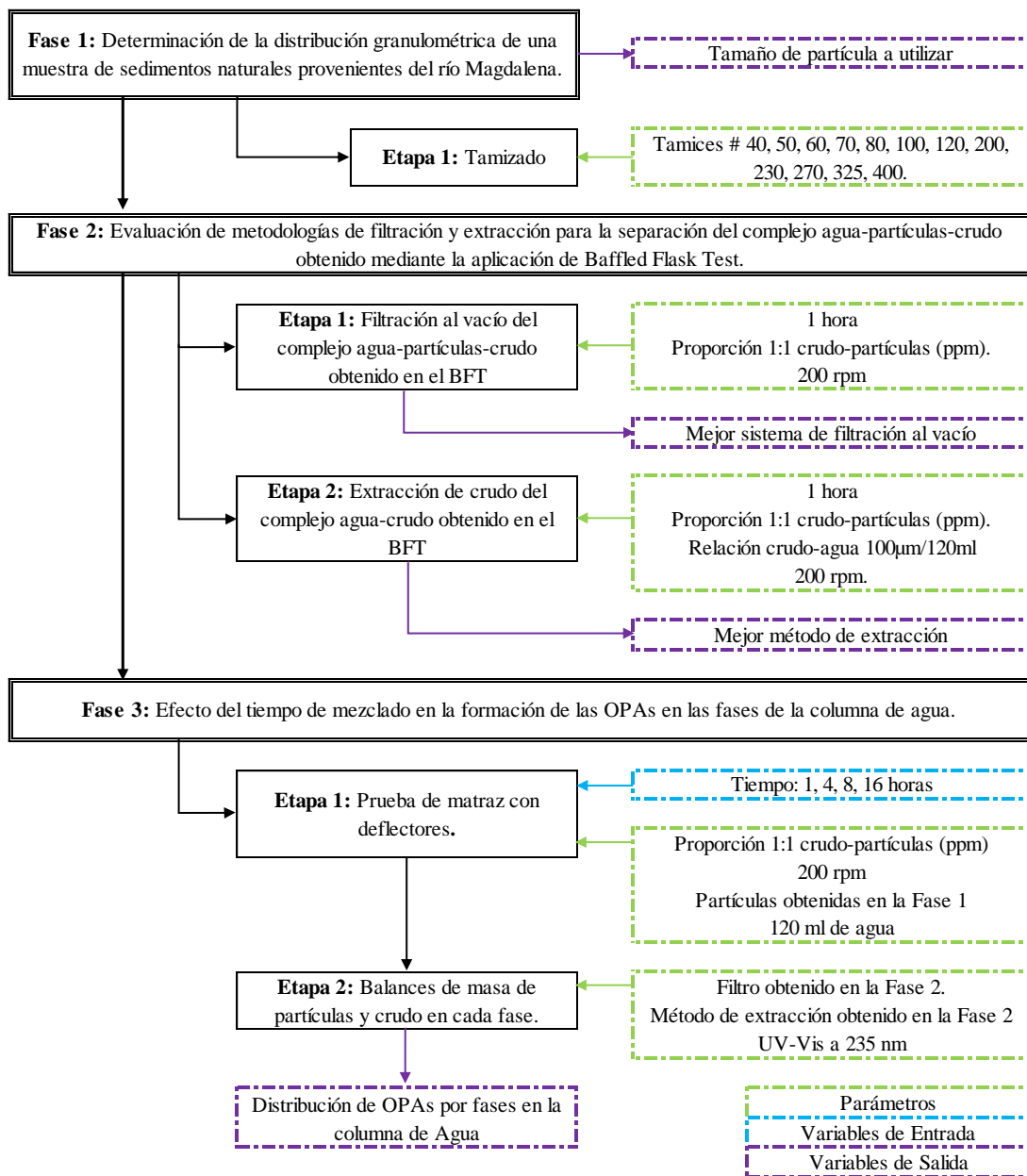


2.2. Metodología.

En la Figura 4; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede observar la metodología llevada a cabo para el desarrollo del proyecto.

Figura 4.

Esquema metodológico del proyecto.



2.2.1. Fase 1. Determinación de la distribución granulométrica de una muestra de sedimentos naturales provenientes del río Magdalena.

Se procesó una muestra de sedimento obtenida a orillas del río Magdalena a la altura del municipio de Barrancabermeja, la cual fue nombrada P2-Orilla. La distribución granulométrica se determinó pesando la muestra y pasándola a través de una serie de tamices con aberturas progresivamente más pequeñas. Para este proceso se realizaron dos técnicas de tamizaje.

Tamizado en húmedo. La separación de partículas por tamaño de grano se llevó a cabo usando tamices desde el número 40 hasta el 400 (tamaño de partícula de 425 μm a 38 μm). Se tomaron 4 muestras de 300 g de sedimento previamente secada en un horno a 110°C por 24 h y se tamizó agitando el sistema de tamices en un tamizador mecánico durante 30 minutos; posteriormente, se aplicó agua destilada al conjunto de tamices para remover las partículas finas que pudieran estar adheridas aún a las más gruesas. Las partículas retenidas en cada tamiz y el agua de lavado resultante se sometieron a secado en un horno durante 24 h a una temperatura de 110 °C. Adicionalmente, las partículas de cada tamaño de grano se dispusieron de nuevo en el respectivo tamiz y se repitió el proceso de tamizaje y lavado mencionado anteriormente.

Tamizado en húmedo con ultrasonido. Para mejorar la separación de las partículas obtenida en el tamizado en húmedo, se aplicó ultrasonido. Para esto, cada una de las muestras separadas granulométricamente se hicieron pasar por un baño de ultrasonido durante un tiempo de 1 min, seguido a esto se hizo el lavado en húmedo en su respectivo tamiz; finalmente, las muestras se secaron en un horno a una temperatura de 110 °C por 24 horas.

2.2.2. Fase 2. Evaluación de metodologías de filtración y extracción para la separación del complejo agua-partículas-crudo obtenido mediante la aplicación de Baffled Flask Test.

Para esta fase se realizaron previamente montajes del BF, para la obtención del complejo agua-partículas-crudo al que se le aplicaron las metodologías de separación evaluadas; el hidrocarburo empleado fue un crudo ligero colombiano cuya densidad fue 0.844 g/ml. Este mismo montaje fue el realizado para la fase 3.

Montaje de Matraz con deflectores (Baffled Flask). En un BF de 250 ml se adicionaron 120 ml de agua destilada, luego se agregaron las partículas manteniendo la proporción 1:1 de hidrocarburo-partículas en ppm para 100 μ l de crudo. La muestra preparada se agitó en un agitador orbital a 200 rpm durante 10 min, pasado este tiempo el BF se dejó reposar por 5 min y se añadió el crudo. Posteriormente, se puso en un agitador orbital a 200 rpm durante 1h.

Una vez terminada la agitación, la mezcla se almacenó en un frasco ámbar y se realizó un proceso que constó de 4 lavados, esto con el fin de retirar los remanentes de partículas y crudo adheridos al BF. En el primero se adicionaron 10 ml de agua al BF, luego se agitó de forma manual y suave para retirar las partículas que quedaron adheridas a las paredes. Seguido a esto se pasó el agua del BF al frasco ámbar, este proceso se repitió para el segundo lavado usando 5 ml de DCM, el tercer lavado se realizó con 5 ml de DCM y 10 ml de agua, y el último lavado solo con 10 ml de agua (en caso de que aún quedaran partículas retenidas en las paredes del BF, se repetía el último lavado con 10 ml de agua adicionales).

2.2.2.1. Etapa 1: Filtración al vacío del complejo agua-partículas-crudo obtenido en el BFT. Las muestras obtenidas del BFT se pasaron lentamente por el sistema de filtración al vacío a no más de 20 kPa de presión manométrica, con el fin de retener las partículas contenidas en el sistema agua-partículas-crudo.

Con el objetivo de obtener una mejor recuperación de partículas se probaron dos metodologías de filtración al vacío, en la primera se usaron filtros hidrofóbicos e hidrofílicos y en la segunda se utilizaron filtros de celulosa (los cuales permiten el paso de agua y crudo). El tratamiento de los filtros previo y posterior a la filtración se realizó teniendo en cuenta las condiciones de tiempo y temperatura especificadas por el fabricante.

Filtración usando un filtro hidrofóbico y uno hidrofílico PTFE de 0,22 μm .

Tratamiento del filtro: Cada uno de los filtros que se usaron se secaron en un horno a 50°C por 24h, terminado el tiempo de secado el filtro se dejó enfriar en un desecador y se registró su peso.

Proceso de filtración: Primero, la fase acuosa obtenida en el frasco ámbar se pasó por el filtro hidrofílico hasta acercarse a la fase aceitosa, en ese momento, se cambió el filtro por uno hidrofóbico para terminar de filtrar la muestra, ya acabado el proceso de filtración los filtros fueron secados a las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

Filtración usando filtros de celulosa.

Tratamiento del filtro: En una caja de Petri se colocó un filtro humedecido con agua destilada, el cual fue llevado a un horno a 105°C por 2 horas, posteriormente, se llevó a un desecador para que alcanzara la temperatura ambiente y se registró el peso de la caja de Petri junto con el filtro.

Proceso de filtración: Se realizó la misma técnica de filtración al vacío, pero esta vez con un solo filtro de celulosa por muestra, el cual permitía el paso de toda la mezcla reteniendo las partículas presentes. Una vez usado el filtro se realizó el mismo procedimiento de secado.

2.2.2.2. Etapa 2: Extracción de crudo del complejo agua-crudo obtenido en el BFT.

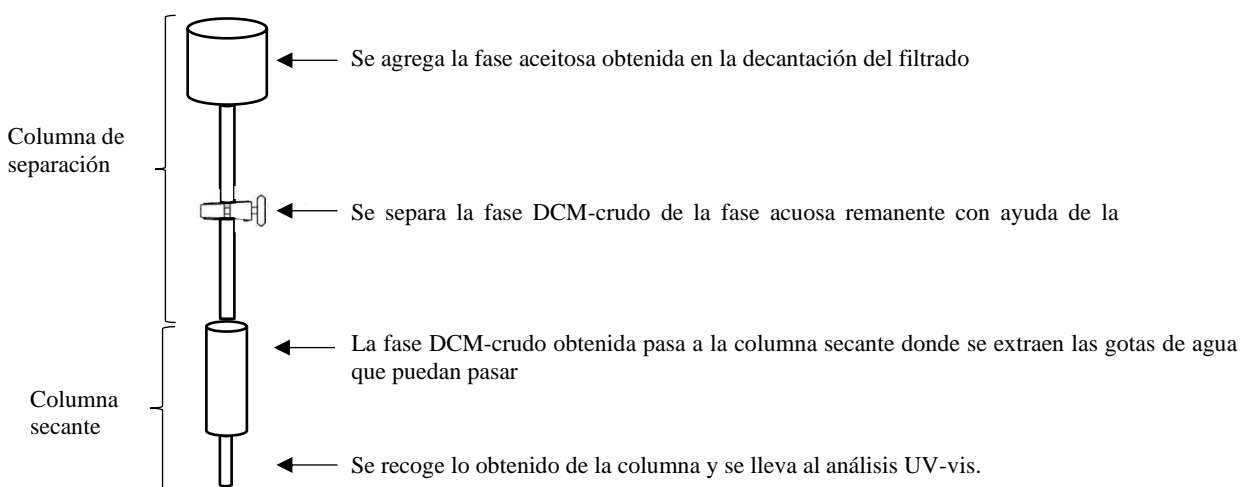
En esta etapa se realizó nuevamente el montaje de los matraces con deflectores, pero sin la inclusión de las partículas. Para la recuperación del crudo y su cuantificación se realizó el siguiente proceso de extracción líquido-líquido a cada muestra.

Proceso de Extracción. A cada muestra se le agregó DCM en una proporción en volumen de Agua-DCM, luego se agitó a 400 rpm por 10 minutos y se trasladó a un embudo de decantación donde se dejó reposar durante 5 minutos. Posteriormente, se agitó suavemente el embudo para remover el crudo que se hubiese adherido a las paredes de este y se dejó reposar nuevamente durante 5 minutos. Finalmente, se extrajo la fase de DCM-crudo (fase aceitosa) a una columna de separación.

La fase aceitosa presente en la columna de separación se pasó lentamente por una columna secante, compuesta por algodón y sulfato de sodio anhidro para retener las pequeñas gotas de agua que se pudieron quedar en dicha fase, este montaje se puede apreciar en la Figura 5. La fase acuosa presente en el embudo de decantación fue devuelta al frasco ámbar.

Figura 5.

Montaje de separación de fases.



Luego se procedió al lavado del embudo de decantación con 3 ml de DCM, terminado el lavado se dejó pasar esta fase por la columna de separación y después por la columna secante, para el lavado de la columna de separación se usaron 2 ml de DCM y también se pasó por la columna secante. Todos los lavados incluyendo el extracto obtenido de la columna secante se envasaron

para su respectivo análisis en el espectrofotómetro UV-Vis, con el fin de determinar la cantidad de crudo extraído.

El extracto se trasladó a un balón de aforo con capacidad aproximada al volumen del extracto. Cuando la solución se encontraba muy diluida (casi incoloro) esta se analizaba directamente en el espectrofotómetro UV-Vis, en caso contrario, cuando el extracto se encontraba concentrado (color amarillo) se recurrió a un factor de dilución y se aforaba en un balón de 5 ml para pasar la muestra por el espectrofotómetro UV-Vis.

En el espectrofotómetro UV-Vis se determinó la absorbancia de cada muestra a una longitud de onda a 235 nm ajustando el equipo con un blanco de DCM de acuerdo con la curva de calibración explicada en el Apéndice A.

Usando el procedimiento anterior para la extracción se varió la proporción de DCM, así como también se exploró la incorporación de sal para facilitar la separación del crudo (prueba de Salting out) todo esto con el fin de obtener un mejor porcentaje de recuperación de crudo.

- Proporción propuesta por el Laboratorio LEAM: En este caso se realizó la extracción líquido-líquido utilizando una proporción 1:0.1 de Agua-DCM para cada extracción.
- Prueba Salting-Out (Santa Jaimes, Serrano, & Stashenko, 2002): La prueba de Salting-Out se llevó a cabo con el fin de evaluar la influencia de la sal en la recuperación del crudo. Al finalizar el tiempo de agitación de matraz, a la mezcla presente en el BF se le agregó sal al 20 % en peso con respecto al agua y una proporción 1:0,1 de agua-DCM, seguido a esto se trasvasó la mezcla al embudo de separación para realizar el procedimiento de extracción líquido-líquido.
- Proporción propuesta por Khelifa et al., (2008): Esta metodología se realizó con una proporción 1:0.5 para la primera extracción y 1:0.2 para las siguientes.

A partir de los resultados obtenidos se decidió mejorar la técnica proponiendo un cambio ligero en la proporción propuesta por Khelifa et al., (2008), la cual es el siguiente:

- Proporción propuesta: Esta metodología consiste en realizar la primera extracción utilizando una proporción 1:0.3 agua-DCM y para las siguientes extracciones se trabajan proporciones de 1:0.2 agua-DCM.

Como resultado de esto se seleccionó la técnica que permitía la mayor extracción de crudo con la menor cantidad de DCM.

2.2.3. Fase 3. Efecto del tiempo de mezclado en la formación de las OPAs en las fases de la columna de agua.

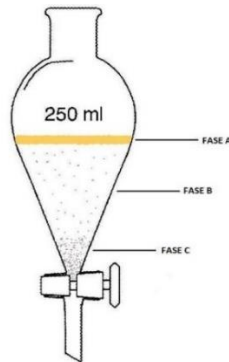
Debido a que la formación de OPAs se da principalmente en presencia de partículas finas tales como limos y arcillas (Hospital et al., 2016), se decidió trabajar con las partículas que correspondían a este tamaño de grano ($\leq 45 \mu\text{m}$), por lo que se formó una mezcla en proporciones iguales de partículas retenidas en los tamices número 325, 400 y las obtenidas en el fondo (<400).

2.2.3.1. Etapa 1: Prueba del Matraz con deflectores. Se realizó el montaje presentado en la Fase 2, con la diferencia que en esta Fase se evaluó el tiempo de agitación por lo que se trabajaron tiempos de 1, 4, 8 y 16 horas. Estos montajes se realizaron por triplicado para cada tiempo.

Una vez terminada la agitación, la mezcla se trasvasó a un embudo de decantación de 250 ml, agitando suavemente el Erlenmeyer para facilitar el arrastre de las partículas hacia el embudo. Con el fin de retirar las partículas finas adheridas al matraz se adicionaron 10 ml de agua destilada, se agitó suavemente y se trasvasó de nuevo al embudo de decantación. La mezcla se dejó reposar por 5 min, con el fin de permitir la formación de tres fases en el embudo, tal como se muestra en la Figura 6; **Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Figura 6.

Fases en el embudo.



Una vez formadas las fases, estas se extrajeron de la siguiente manera: para la fase inferior se extrajeron 25 ml del embudo en un frasco (Frasco C), en el caso de la fase intermedia se extrajo lo que quedó en el embudo hasta que el nivel llegó al cuello de este y se almacenó en un frasco (Frasco B), por último, el remanente del embudo se depositó en otro recipiente (Frasco A).

Con el fin de retirar los residuos que quedaron en las paredes tanto del embudo como del BF, se les realizaron los 4 lavados (descritos en la Fase 2), con la diferencia que primero se le realizó el lavado al BF y con el resultante se lavó el embudo de la misma forma.

El resultado de cada lavado se adicionó al frasco A (de la capa superior) ya que fue lo que se quedó adherido a las paredes del embudo y BF. Los frascos se sellaron y se refrigeraron para después realizar el proceso de filtración y extracción líquido-líquido.

2.2.3.2. Etapa 2: Balances de masa de partículas y crudo del BF. Estos balances se realizaron a partir de la suma de los balances parciales de cada una de las fases A, B y C obtenidas en el embudo de separación, para cada tiempo estudiado.

Balance de masa para las partículas. Para realizar este balance se llevó a cabo la filtración al vacío utilizando un filtro de celulosa. Para cada fase se realizó la siguiente metodología de filtración:

La muestra depositada en cada frasco correspondiente se pasó lentamente por el sistema de filtración usando un filtro de celulosa, después el filtrado obtenido en el Büchner se traspasó nuevamente al frasco y se agitó durante 5 min a 400 rpm para poder desprender las partículas que pudieron quedar adheridas al recipiente, luego de la agitación se volvió a filtrar.

Para asegurar que la totalidad de las partículas contenidas en el frasco de cada fase fuesen filtradas, estos fueron lavados por segunda vez utilizando 5 ml de DCM y se pasaron nuevamente por el sistema de filtración. Seguido a esto se procedió con el lavado del filtro, el cual se realizó agregando 5 ml de DCM hasta que éste saliera incoloro. Finalmente, el filtro con las partículas fue secado y pesado para el respectivo balance de partículas en cada fase.

El filtrado final obtenido en el Büchner se pasó nuevamente a un embudo de decantación y se dejó reposar por 5 min, esto con el fin de que se formaran las dos fases correspondientes al DCM-crudo (fase inferior aceitosa) y al agua con crudo (fase superior acuosa). Una vez obtenidas las fases se procedió a separar la fase aceitosa de la fase acuosa, la cual es devuelta al frasco para la posterior extracción líquido – líquido, y la fase aceitosa se pasa por el sistema de separación mostrado en la Figura 5; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** , donde se obtiene el primer extracto de la fase.

El lavado del embudo y de la columna de separación se realizaron de la misma manera a la mostrada en la etapa 2 de la Fase 2. Este proceso se repite para cada una de las fases A, B, C de cada una de las muestras de tiempo analizadas.

Balance de masa para el crudo. Una vez obtenidas la mezcla (agua-crudo) de cada filtración, se procedió con la extracción del crudo haciendo uso de la metodología de separación y extracción mostrada en la página 18 y de la proporción agua-DCM que presentó mejores porcentajes de extracción. Adicionalmente, se realizó un proceso de extracción a BFT sin partículas obtenidos en cada uno de los tiempos de estudio, los cuales serían tomados como referencia. Este proceso comprendió tres extracciones líquido-líquido, en una proporción 1:0,3 Agua-DCM en volumen para la primera y una proporción 1:0,2 Agua-DCM en volumen para las siguientes.

El extracto obtenido en este proceso fue envasado para su respectivo análisis en el espectrofotómetro UV-Vis, con el fin de determinar la cantidad de crudo extraído.

2.3. Resultados y análisis.

2.3.1. Determinación de la distribución granulométrica de una muestra de sedimentos naturales provenientes del río Magdalena

La muestra fue tamizada con las técnicas de tamizado en húmedo y tamizado en húmedo con ultrasonido, éste segundo se hizo con el objetivo de mejorar la separación granulométrica de la muestra en cada tamiz, debido a que al usar ultrasonido se evita la formación de aglomeraciones de partículas finas lo cual conlleva a que no queden retenidas en el tamiz que les corresponde. Esto se ve evidenciado en los pesos expresado en la Tabla 1.

Tabla 1.

Distribución granulométrica (tamizado en húmedo) y distribución granulométrica corregida (tamizado en húmedo con ultrasonido) para la muestra de sedimentos P2-Orilla.

# tamiz (tamaño de partícula)	Tamizado en húmedo		Tamizado en húmedo con ultrasonido	
	Peso inicial (g)	1194,7	Peso inicial (g)	1137,02

	Peso (g)	% Distribución	Peso (g)	% Distribución
40 (425 µm)	111,09	9,30%	78,29	6,89%
50 (300 µm)	45,93	3,84%	41,10	3,61%
60 (250 µm)	12,92	1,08%	6,88	0,61%
70 (212 µm)	16,72	1,40%	3,73	0,33%
80 (180 µm)	7,48	0,63%	0,00	0,00%
100 (150 µm)	17,74	1,48%	1,31	0,12%
120 (125 µm)	22,57	1,89%	8,80	0,77%
200 (75 µm)	34,55	2,89%	17,61	1,55%
230 (63 µm)	17,56	1,47%	4,73	0,42%
270 (53 µm)	22,13	1,85%	7,84	0,69%
325 (45 µm)	46,15	3,86%	14,26	1,25%
400 (38 µm)	54,07	4,53%	36,85	3,24%
<400	728,11	60,95%	901,81	79,31%
Total	1137,02		1123,22	
Error*	4,83%		1,21%	

* Error de cada proceso de tamizado

Adicionalmente, y teniendo en cuenta la clasificación de partículas mostradas en la Tabla 2, se construyó la Figura 7, en donde se puede evidenciar que el 83.81% de la muestra del sedimento del río corresponde a Limo-Arcilla, es por esto que para analizar y replicar el comportamiento del crudo en presencia de partículas se escoge la porción de muestra correspondientes a este tamaño de grano. Reforzando lo que plantean diferentes autores, los cuales reportan una mayor formación de OPAs debido a la interacción del crudo con partículas finas dentro del grupo de los limos y las arcillas.

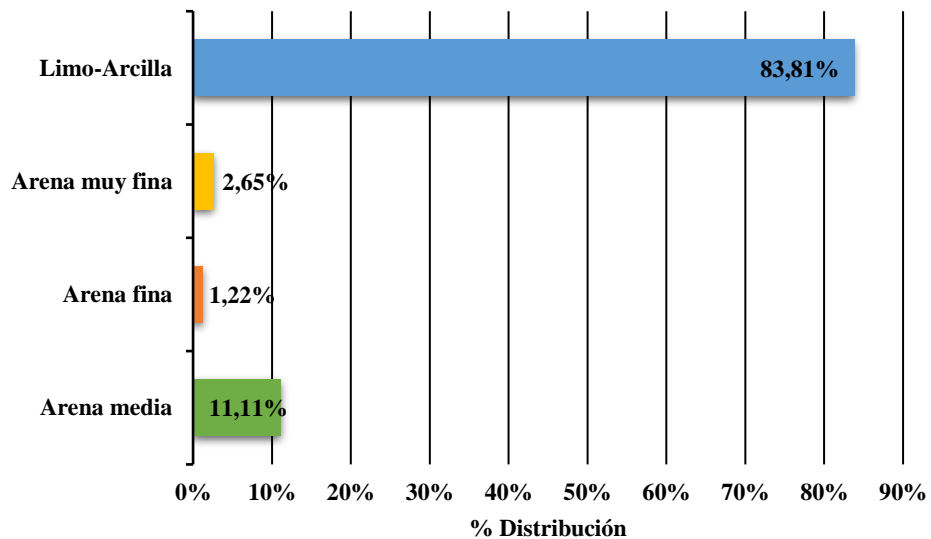
Tabla 2.

Clasificación de las partículas según su tamaño.

Tamaño de partícula	µm
Arena media	250-500
Arena fina	100-250
Arena muy fina	50-100
Limo-Arcilla	<50

Figura 7.

Porcentaje de distribución en peso de las partículas presentes en P2-Orilla.



2.3.2. Evaluación de metodologías de filtración y extracción para la separación del complejo agua-partículas-crudo obtenido mediante la aplicación de Baffled Flask Test.

2.3.2.1. Filtración al vacío del complejo agua-partículas-crudo obtenido en el BFT.

Después de realizar la filtración del complejo agua-partículas-crudo obtenidas en el BFT, se cuantificó la cantidad de partículas que se retuvieron en el filtro, una vez que este fue secado y pesado. Se calculó el porcentaje de recuperación alcanzada usando los dos tipos de filtros el cual se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.

Porcentaje de recuperación de partículas para cada filtro.

Tipo de filtro	Prueba	Porcentaje de recuperación	Recuperación promedio
Hidrofóbico e hidrofílico	1	74%	76%
	2	73%	
	3	71%	
	4	71%	
	5	78%	
	6	80%	

	7	78%	
	8	81%	
Celulosa	1	69%	78%
	2	80%	
	3	83%	
	4	76%	
	5	79%	
	6	79%	
	7	74%	
	8	80%	

Se puede evidenciar que el porcentaje de recuperación promedio entre ambos filtros fue similar, para efectos de este proyecto se prefirió trabajar con filtros de celulosa, ya que permiten el paso de DCM, crudo y agua. Lo cual genera más practicidad a la hora de realizar la filtración al vacío minimizando pérdidas por manipulación de la muestra.

2.3.2.2. Extracción de crudo del complejo agua-crudo obtenido en el BFT. En la Tabla 4 se presenta los porcentajes de recuperación de crudo obtenido para cada una de las metodologías que fueron estudiadas en la extracción del crudo presente en las muestras empleadas en el BFT.

Tabla 4.

Porcentaje de recuperación de crudo usando diferentes proporciones de DCM para la extracción.

Proporción (Agua: DCM)	Proporción (Agua: Sal)	Muestra	% recuperación prueba	Promedio total recuperado	Referencia
1:0,1	Sin sal	1	84,5%	84,7%	Laboratorio LEAM
		2	79,7%		
		3	87,5%		
		4	87,2%		
1:0,1	1:0,2	1	81,6%	83,5%	(Santa Jaimes et al., 2002)
		2	85,0%		
		3	83,8%		
		4	83,4%		
1:0,5/1:0,2/1:0,2*	Sin sal	1	94,1%	91,8%	(Khelifa et al., 2008)
		2	85,8%		
		3	93,7%		
		4	93,5%		

*1ª, 2ª y 3ª Extracción

Se puede observar que la presencia de sal no influye significativamente en el proceso de extracción del crudo, esto se puede deber a que las cantidades de agua y crudo trabajadas son muy pequeñas, por lo que un ligero aumento en la polaridad del agua no tiene incidencia apreciable. Por otra parte, se aprecia que la recuperación de crudo aumenta al incrementar la cantidad de DCM empleada en la extracción, ya que la metodología propuesta por Khelifa et al., (2008) alcanza un porcentaje de recuperación en promedio de 91,8%.

Sin embargo, esta propuesta requiere emplear una cantidad de DCM bastante alta, por lo que se propuso trabajar con una metodología donde se trabajara con una reducción del 20% en cantidad de DCM para la primera extracción, los porcentajes de recuperación alcanzados se aprecian en la Tabla 5.

Tabla 5.

Porcentaje de recuperación de crudo usando la proporción de DCM propuesta.

Proporción (Agua: DCM)	Proporción (Agua: Sal)	Muestra	% recuperación prueba	Promedio total recuperado
1:0,3/1:0,2/1:0,2*	Sin sal	1	96,2%	88,6%
		2	85,8%	
		3	82,5%	
		4	90,0%	

*1ª, 2ª y 3ª Extracción

Se observó que la metodología sugerida alcanzó un porcentaje de recuperación cercano a la propuesta por Khelifa et al., (2008); adicionalmente, una muestra tratada con esta metodología alcanzó un 96% de recuperación, el cual fue el porcentaje más alto obtenido en todas las pruebas realizadas, cabe resaltar que esta proporción favoreció tanto el control de residuos tóxicos, como los costos en el proyecto al usar una menor cantidad de DCM. Es por esto se decidió utilizar esta metodología para realizar la extracción Líquido-Líquido.

2.3.3. Efecto del tiempo de mezclado en la formación de las OPAs en las fases de la columna de agua.

2.3.3.1. Efecto de la presencia de partículas en el comportamiento del crudo en la columna de agua. Se estudió el efecto que tenían las partículas presentes en la columna de agua en la recuperación total del crudo en cada uno de los tiempos estudiados. En la Tabla 6 se presentan los datos obtenidos de las extracciones líquido – líquido para cada tiempo, donde se puede evidenciar que la presencia de limo – arcillas en el agua provoca una disminución en la recuperación total del crudo en todos los tiempos de la prueba y a su vez, esta recuperación se hace menor al aumentar el tiempo de agitación.

Tabla 6.

Porcentajes de recuperación de crudo para cada uno de los casos estudiados.

Horas	1	4	8	16
Referencias	84,57%	89,92%	84,47%	72,33%
Limo-Arcilla	79,14%	80,11%	70,45%	61,26%

* los datos presentados son el resultado del promedio de tres replicas realizadas para cada tiempo evaluado.

Esta disminución en la recuperación se puede deber a la evaporación del crudo en la capa superficial, la volatilización de la solución crudo – DCM durante el proceso de filtración al vacío, la emulsificación del crudo fragmentado con el agua y finalmente la formación de OPAs. A continuación, se realizará un análisis del comportamiento del crudo en cada una de las fases y se estudiarán los factores anteriormente mencionados, los cuales pueden generar esta disminución en la recuperación del crudo.

El crudo empleado posee un °API de 36,15² (GE 0,84) lo que lo ubica dentro de la categoría Brent, por lo que tiene una viscosidad promedio de 4 centistokes a temperaturas entre los 10 y 20°C, adicionalmente, cuenta con un porcentaje de ebullición entre el 20 y 50% durante las primeras horas del derrame a condiciones moderadas (25 °C, 1 atm) (ITOPF, 2005); no obstante, la cantidad de crudo empleada y el régimen de agitación de la prueba no permitieron que se llevara a cabo completamente el proceso de evaporación, esto debido a que no se formó una capa superficial apreciable que permitiera que los hidrocarburos más ligeros se volatilizaran. Sin embargo, durante el proceso de filtración al vacío donde la presión no superaba los 20 kPa, no se puede descartar la evaporación de estos compuestos, ya que la presión de vapor de este tipo de crudo oscila entre los 40 – 80 kPa (Mashfeghian, 2017).

Otro de los factores importantes en la disminución de la recuperación del crudo son los fenómenos de dispersión y emulsificación, la dispersión se ve favorecida en crudos livianos, donde la turbulencia y la energía de las ondas del agua disgregan el crudo en gotas pequeñas que se mantienen en suspensión, estos hidrocarburos dispersos se mezclan con mayor facilidad con el agua lo que genera la emulsificación del crudo. En crudos livianos con contenidos de asfáltenos menores al 0,5% la mayoría de las emulsiones son inestables en las primeras 24 horas y son el principal motivo de persistencia del crudo en el agua (ITOPF, 2005).

Finalmente, el crudo dispersado puede interactuar con las partículas presentes en el BF dando como resultado un aumento en la densidad del crudo haciendo que sedimenten al fondo del

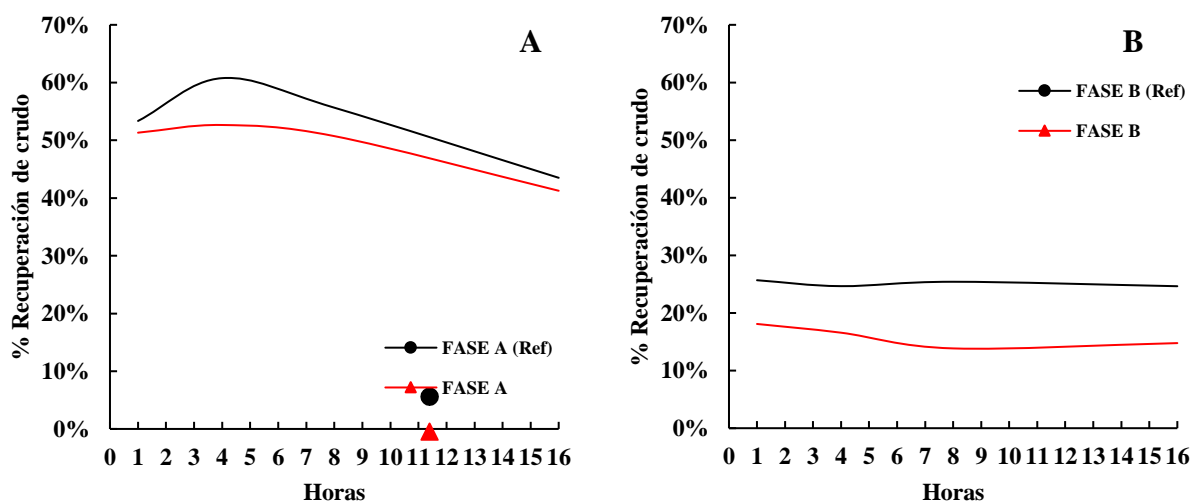
² Se hizo la medición de la densidad del crudo a una temperatura de 25 °C para determinar los °API usando un factor de corrección en la temperatura, ya que esta prueba se debe realizar a 15°C.

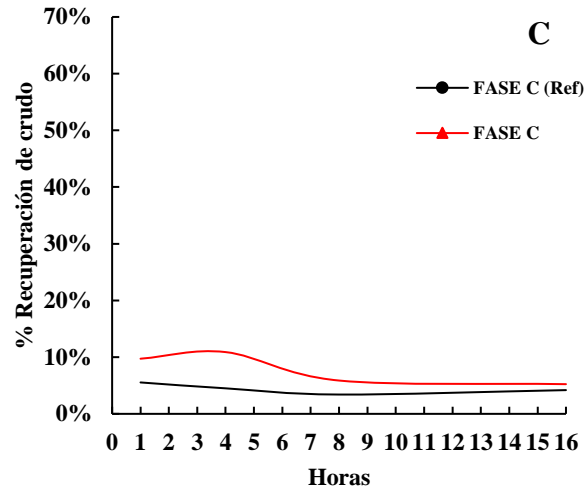
frasco. Estas OPAs aumentan la cantidad de crudo en el fondo del BF y tienen un impacto ambiental bastante grave. Sumado a todo lo anterior está el hecho de los errores humanos en la manipulación de las muestras al momento de la filtración y de la extracción, además de las posibles inconsistencias en las medidas arrojadas por el UV – Vis.

En la Figura 8 se pueden evidenciar las recuperaciones de crudo en cada una de las fases, si se observa el crudo recuperado en las referencias (línea negra) se puede evidenciar que en la fase A existe una disminución del crudo recuperado a medida aumenta el tiempo de la prueba y se hace mayor a partir de la hora 4, la cual se atribuye principalmente a los procesos de volatilización y dispersión, y en las fases B y C se mantiene prácticamente constante presentando una ligera disminución a las 16 horas de prueba, está pérdida en la recuperación de crudo se puede asociar a la ligera emulsificación del crudo o a errores humanos.

Figura 8.

Comparación del comportamiento de la recuperación del crudo en presencia de partículas según el tiempo para la fase A (a), fase B (b) y fase C (c). Línea roja: pruebas con presencia de partículas; línea negra: Referencias.





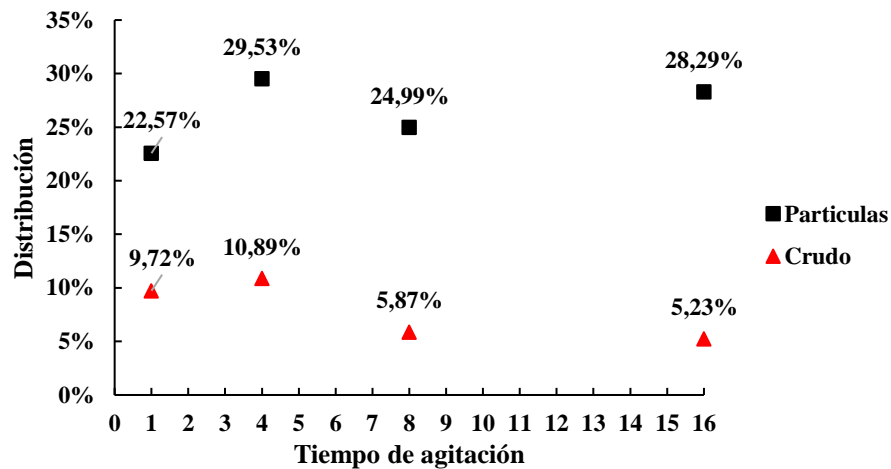
Por otra parte, si se observa el comportamiento de la recuperación del crudo en presencia de las limo-arcillas existe una disminución en el crudo recuperado en las fases A y B con respecto a las referencias, esto indica que la presencia de partículas influye de manera negativa en la recuperación del crudo en las fases superiores e intermedias de la columna de agua. Adicionalmente, la fase C evidencia un ligero aumento en la cantidad de crudo recuperado durante las primeras 4 horas de la prueba, esto concuerda con las disminuciones del crudo en las fases A y B para estos tiempos y se asocia principalmente a la formación de las OPAs.

Esto también puede ser explicado si se observa el comportamiento de las partículas y el crudo en la fase C mostrado en la Figura 9 se puede apreciar que durante las primeras 4 horas de agitación hubo un aumento del 1,17% y 6,96% en la cantidad de crudo y partículas respectivamente, esto se atribuye a la sedimentación de las OPAs tal como se mencionó anteriormente. Sin embargo, entre las 4 y las 8 horas de agitación se evidenció una caída del 5,02% y 4,54% en el porcentaje de distribución del crudo y partículas respectivamente, esta disminución pudo ser causa de la separación del complejo crudo – partícula, relacionada con el incremento de la turbulencia del flujo y que dio como resultado que, a partir de las 8 horas, se obtuviera una

recuperación casi constante del crudo y un aumento de partículas libres sedimentadas en el fondo del BFT.

Figura 9.

Comportamiento de las partículas y el crudo en la Fase C de la columna de agua.



Teniendo en cuenta el análisis de los resultados obtenidos, la formación de las OPAs se ve favorecida a tiempos de agitación menores a 4 horas, esto teniendo en cuenta las condiciones a las cuales se llevó a cabo la prueba, que los experimentos fueron realizados a escala laboratorio y que todos los parámetros y condiciones fueron controladas.

Por lo tanto, el presente estudio da una visión preliminar sobre el comportamiento del crudo y las partículas durante las primeras horas de un derrame y ésta a su vez puede estar sujeta a múltiples factores, los cuales pueden ocasionar que este tiempo se haga mayor o menor según sea el caso. Sin embargo, es de vital importancia entender y pronosticar el comportamiento de este fenómeno en los cuerpos fluviales, ya que a escalas ambientales la formación de OPAs tiene impactos negativos sobre el medio ambiente y dificulta el tratamiento y la recuperación del derrame, esto debido a que los métodos de reparación del daño, en su mayoría son efectivos si el crudo se encuentra en la superficie (Fitzpatrick et al., 2015).

3. Conclusiones.

Se evidenció que la muestra empleada en este estudio presenta en su mayoría partículas finas de limo y arcilla, ocupando un 83.81% del total de la muestra, lo cual es favorable para la realización de estudios posteriores con esta misma, ya que, según la literatura, este tamaño de grano facilita la formación de las OPAs.

De acuerdo con los resultados obtenidos para los procesos de filtración y extracción evaluados, se obtuvo que para el proceso de filtración al vacío a pesar de que los filtros usados no mostraran diferencias significativas en la recuperación de partículas, los filtros de celulosa tenían la ventaja de que eran más prácticos al momento de la filtración, debido a que requerían de un menor contacto con la muestra a la hora de filtrarla, lo cual minimizaría las pérdidas por manipulación.

Después de evaluar varias proporciones de Agua: DCM y la presencia de sal en el proceso de extracción líquido-líquido, se logró una mejor recuperación con la proporción de Agua: DCM propuesta a lo largo del trabajo experimental (1:0,3/1:0,2/1:0,2) ya que esta presentó un rendimiento promedio del 88,6% utilizando una cantidad de DCM 22% menor a la propuesta Khelifa et al., (2008).

Según el comportamiento de los datos de recuperación total del crudo para cada tiempo, se pudo observar que la presencia de partículas finas Limo-Arcillas dentro del BF disminuían la cantidad de crudo recuperado en un 10% en promedio con respecto a las referencias, esta disminución fue asociado a dos posibles factores, el primero es a la formación de las OPAs y el segundo a la volatilización de crudo presentada en el proceso de filtración al vacío de las partículas, donde las condiciones de vacío aumentaban la cantidad de crudo vaporizado en la fase A. Adicionalmente, se evidenció que en tiempos menores a 4 horas de agitación se favorecía la

formación de OPAs dentro del matraz a las condiciones de la prueba y que a partir de la hora 4 estas tendían a separarse debido a la turbulencia del agua dentro del BF.

4. Recomendaciones.

Inicialmente este proyecto contemplaba evaluar el efecto del tiempo de agitación y el tamaño de grano en la formación de OPAs aplicando BFT, así como la realización de pruebas evaluando un crudo más pesado; sin embargo, debido a la situación actual que atraviesa el país por el COVID-19 no fue posible realizar dichos análisis, por tal motivo se recomienda la realización de estas pruebas en futuros trabajos.

Realizar pruebas de mojabilidad a las partículas con el fin de conocer su carácter hidrofóbico e hidrofílico y entender la influencia de este factor en la formación de las OPAs.

Manteniendo la proporción 1:1 de Crudo: Partículas en ppm para los BFT, evaluar cantidades de crudo mayores para observar cómo influye en la formación de las OPAs.

Referencias bibliográficas

Arnold, K., & Stewart, M. (2008). *Surface Production Operations-Design of Oil Handling Systems and Facilities, Volume 1*. Gulf Professional Publishing.

Bandara, U. C., Yapa, P. D., & Xie, H. (2011). Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. *Journal of Hydro-Environment Research*, 5(3), 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.jher.2011.03.002>

Castro-Cardozo, A., & Pinilla-Pradilla, S. (2017). Evaluación del rendimiento de adsorción del aserrín en diferentes tamaños de grano para contingencia de derrames de hidrocarburos en ambientes acuáticos. *Allison. Ekp*, 1576–1580.

Díaz-Martínez, M. E., Alarcón, A., Ferrera-Cerrato, R., Almaraz-Suarez, J. J., & García-Barradas, O. (2013). Crecimiento de *Casuarina equisetifolia* (Casuarinaceae) en suelo con diésel, y aplicación de bioestimulación y bioaumentación. *Revista de Biología Tropical*, 61(3), 1039–1052. <https://doi.org/10.15517/rbt.v61i3.11779>

Fitzpatrick, F. A., Boufadel, M. C., Johnson, R., Lee, K., Graan, T. P., Bejarano, A. C., ... Hassan, J. (2015). Oil-Particle Interactions and Submergence from Crude Oil Spills in Marine and Freshwater Environments— Review of the Science and Future Science Needs.

Frelichowska, J., Bolzinger, M., & Chevalier, Y. (2010). Journal of Colloid and Interface Science Effects of solid particle content on properties of o / w Pickering emulsions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 351(2), 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.019>

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.

- Guo, W. J., & Wang, Y. X. (2009). A numerical oil spill model based on a hybrid method. *Marine Pollution Bulletin*, 58(5), 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.12.015>
- Holder, E. L., Conmy, R. N., & Venosa, A. D. (2015). Comparative Laboratory-Scale Testing of Dispersant Effectiveness of 23 Crude Oils Using Four Different Testing Protocols *. (June), 628–639.
- Hospital, A., Tech, T., Matthieu, J., & Stronach, J. (2016). A Review of Oil Mineral Aggregates Formation Mechanisms for the Salish Sea and the Lower Fraser River. (June).
- Ibarra-Mojica, D., Kafarov, V., Barajas, C., Fernandes, Á., da Rocha, A., Hospital, A., ... Conti, La. (2017). *Analysis of the Behaviour of Oil Spills in a Sector of the Magdalena River (Colombia)*. 57, 349–354. <https://doi.org/10.3303/CET1757059>
- Ibarra-mojica, D. M., Barajas-ferreira, C., Kafarov, V., Forero, J., & Duran, D. F. (2018). *Application of Free Software (GNOME) for Simulation of Oil Spills Trajectories in a Sector of Magdalena River (Colombia)*. 70, 1171–1176. <https://doi.org/10.3303/CET1870196>
- IТОPF. (2005). Destino de los derrames de hidrocarburos en el medio marino. 9. Retrieved from <http://bit.ly/2Kat6eE>
- Kaku, V. J., Boufadel, M. C., Venosa, A. D., & Weaver, J. W. (2006). *Flow Dynamics in Eccentrically Rotating Flasks Used for Dispersant Effectiveness Testing*. 385–406. <https://doi.org/10.1007/s10652-006-0003-3>
- Khelifa, A., Fingas, M., & Brown, C. (2008). Effects of Dispersants on Oil-SPM Aggregation and Fate in US Coastal Waters. 2006–2007.
- Lee, K., Boudreau, M., Bugden, J., Burridge, L., Cobanli, S. E., Courtenay, S., ... Wohlgeschaffen, G. (2011). State of Knowledge Review of Fate and Effect of Oil in the Arctic

Marine Environment 2011 A report prepared for the National Energy Board of Canada. (May 2014).

Lee, Kenneth. (2002). Oil-particle interactions in aquatic environments: Influence on the transport, fate, effect and remediation of oil spills. *Spill Science and Technology Bulletin*, 8(1), 3–8. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00006-9)

Mashfeghian, M. (2017). *Correlaciones Para la Presión de Vapor de un Crudo Medido por el Método de Expansión (VPCR_x)*. Obtenido de <http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/spanish/?p=1785>

National Academies of Sciences and Medicine, E. (2016). Spills of Diluted Bitumen from Pipelines: A Comparative Study of Environmental Fate, Effects, and Response. National Academies Press.

Patil, P., Peng, R. D., & Leek, J. T. (2016). Title: A statistical definition for reproducibility and replicability Authors: Prasad Patil, Roger D. Peng, Jeffrey T. Leek. *BioRxiv*, 8–13. <https://doi.org/10.1101/066803>

Santa Jaimes, J., Serrano, M., & Stashenko, E. (2002). Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de hidrocarburos presentes en aguas residuales industriales. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(3), 49–60.

Sorial, G. A., Asce, M., Venosa, A. D., Koran, K. M., Holder, E., & King, D. W. (2004). *Oil Spill Dispersant Effectiveness Protocol . I : Impact of Operational Variables*. (October), 1073–1084.

Velásquez Arias, J. A. (2017). Contaminación de suelos y aguas por hidrocarburos en Colombia. *Unad*, 151–168. Retrieved from <http://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/riaa/article/view/1846/2065>

Venosa, A. D., King, D. W., & Sorial, G. A. (2002). The Baffled Flask Test for Dispersant Effectiveness : A Round Robin Evaluation of Reproducibility and Repeatability. *7(02)*, 299–308.

Waterman, D. M., & Garcia, M. H. (2015). Laboratory Tests of Oil-Particle Interactions in a Freshwater Riverine Environment with Cold Lake Blend Weathered Bitumen. *Ven Te Chow Hydrosystems Laboratory, University of Illinois*.

Yapa, P. D., Shen, H. T., Angamma, K. S., Of, J., Journal, E., Systems, M., & May, R. (1994). Modeling oil spills in a river—lake system. *Journal of Marine Systems*, *4(6)*, 453–471.

Yapa, P. D., Shen, H. T., Wang, D. S., & Angamma, K. (1992). An integrated computer model for simulating oil spills in the Upper St. Lawrence River. *Journal of Great Lakes Research*, *18(2)*, 340–351. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(92\)71301-X](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(92)71301-X)

Yapa, P. D., & Tao Shen, H. (1994). Modelling river oil spills: a review. *Journal of Hydraulic Research*, *32(5)*, 765–782. <https://doi.org/10.1080/00221689409498713>

Zapata, C. H., Zapata Sánchez, C. H., Calle, E. A., & Parra, L. F. (2002). Simulación del comportamiento fisicoquímico de derrames de hidrocarburos en ríos. *Avances En Recursos Hidraulicos*, (9), 7–18.

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.

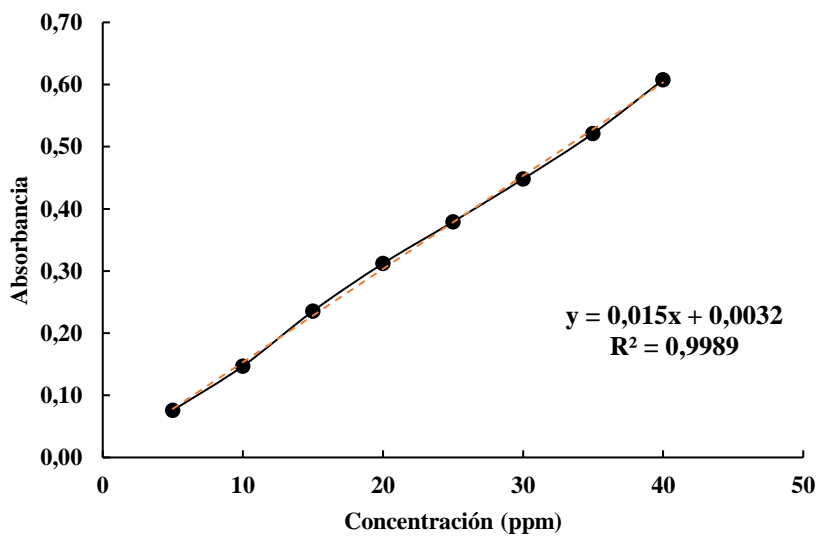
Apéndices

Apéndice A. Curva de calibración a 235 nm.

Para la realización de la curva de calibración se partió de una solución madre de 10 ml de Crudo-DCM a una concentración conocida. Con factores de dilución, se formaron soluciones a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 ppm cada una en un balón de aforo de 5 ml. Una vez listas las soluciones, éstas se pasaron por el espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 235 nm. La curva se puede evidenciar en la Figura 10.

Figura 10.

Curva de calibración en el espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 235 nm.



Apéndice B. Distribución granulométrica.

Tabla 7.

Distribución granulométrica de P2-Orilla.

		Tamizado en Húmedo		Tamizado con ultrasonido	
		Peso inicial	1194,7	Peso inicial	1137,02
Tamaño de partícula	micras	Peso	%Distribución	Peso	% Distribución
Arena media	250-500	169,94	14,22%	126,28	11,11%
Arena fina	100-250	64,51	5,40%	13,84	1,22%
Arena muy fina	50-100	74,24	6,21%	30,18	2,65%
Limo-Arcilla	<50	828,33	69,33%	952,92	83,81%
Total			1137,02		1123,22
Error			4,83%		1,21%

Apéndice C. Comprobación de los filtros.

Tabla 8.

Porcentajes de recuperación de partículas utilizando filtros hidrofóbicos e hidrofílicos y filtros de Celulosa.

Tipo de filtro	Prueba	Peso de la muestra inicial (g)	Peso de la muestra recuperada (g)	Porcentaje de recuperación	Recuperación promedio
hidrofóbico e hidrofílico	1	0,0841	0,0626	74%	76%
	2	0,0841	0,0616	73%	
	3	0,0841	0,0599	71%	
	4	0,0840	0,0592	71%	
	5	0,0839	0,0656	78%	
	6	0,0841	0,0674	80%	
	7	0,0841	0,0655	78%	
	8	0,0841	0,0679	81%	
Celulosa	1	0,0822	0,0565	69%	78%
	2	0,0836	0,067	80%	
	3	0,084	0,0696	83%	
	4	0,0842	0,0637	76%	
	5	0,0835	0,0663	79%	
	6	0,0834	0,0662	79%	
	7	0,0843	0,0624	74%	
	8	0,084	0,0674	80%	

Apéndice D. Pruebas de Metodologías para la Extracción de Crudo.

Tabla 9.

Porcentaje de recuperación de crudo usando diferentes metodologías de Extracción.

Proporción (agua: DCM)	Proporción (agua: sal)	Muestra	Crudo inicial	Crudo recuperado Extracciones 1 y 2 (mg)	Crudo Recuperado extracción 3 (mg)	TOTAL Recuperado (mg)	% recuperación prueba	Promedio total recuperado
1:0,1	1:0,2	1	84,4	68,9	0,0	68,9	81,6%	83,5%
		2	84,4	68,3	3,4	71,7	85,0%	
		3	84,4	66,2	4,5	70,7	83,8%	
		4	84,4	66,0	4,4	70,4	83,4%	
1:0,1	Sin sal	1	84,4	71,2	0,1	71,3	84,5%	84,7%
		2	84,4	66,3	1,0	67,3	79,7%	
		3	84,4	72,6	1,2	73,9	87,5%	
		4	84,4	70,5	3,1	73,6	87,2%	
1:0,3/1:0,2/1:0,2	Sin sal	1	84,4	72,3	8,8	81,2	96,2%	88,6%
		2	84,4	71,4	1,0	72,4	85,8%	
		3	84,4	68,3	1,3	69,6	82,5%	
		4	84,4	75,9	0,0	75,9	90,0%	
1:0,5/1:0,2/1:0,2	Sin sal	1	84,4	78,5	0,9	79,4	94,1%	91,8%
		2	84,4	69,9	2,5	72,4	85,8%	
		3	84,4	76,7	2,4	79,1	93,7%	
		4	84,4	76,5	2,4	78,9	93,5%	