

Determinación de la proporción partículas – hidrocarburos para la formación de oil–particle aggregates -opas, aplicando baffled flask test.

Teresa Olivera Flórez

Trabajo de Grado para Optar el título de ingeniera química

Director

Crisóstomo Barajas Ferreira

M. Sc. Ingeniería Química

Codirector

Diana Ibarra Mojica

M. Sc. Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mi madre por ser mi apoyo incondicional en toda la carrera. Gracias, madre por preocuparte tanto por mí, por querer lo mejor en mi vida y por hacer de mi día a día una mejor persona.

A la UIS por haberme permitido vivir tantas experiencias inolvidables, por haberme hecho crecer como persona y por haberme brindado tantos privilegios.

A doña Yamile por haberme acogido en su hogar, por haberme cuidado y alimentado.

Al amor de mi vida por cuidar de mí en cada momento, por estar a mi lado siempre apoyándome y dándome ganas de seguir adelante. Gracias por tu infinito amor.

A mi grupo de amigos por haber llenado mi vida de risas y alegrías. Gracias por tantas vivencias y tantas enseñanzas.

Agradecimientos

A Dios por llenarme de sabiduría e inteligencia, paciencia y perseverancia para culminar con éxito esta etapa de mi vida.

A mi madre por guiarme y fortalecerme en todo este camino. Gracias por su apoyo incondicional.

Al profesor Crisóstomo Barajas Ferreira y a mi codirectora Diana Ibarra Mojica por su gran dedicación, paciencia y esfuerzo durante la realización del proyecto.

A María Paula Martínez y a Natalia Hernández por tantas enseñanzas, paciencia y por su infinita amabilidad.

A todos mis compañeros de carrera por tanto cariño, bondad y tantas enseñanzas.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Objetivo.....	11
1.1 Objetivo General.....	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. Marco teórico y estado del arte	12
2.1. Comportamiento de los derrames en el medio.....	12
2.2. Interacción de hidrocarburo, agua y sedimentos.....	13
3. Metodología.....	14
3.1. Fase I. Análisis mediante revisión de literatura de los principales factores que afectan la formación de OPAs durante derrames de crudo en cuerpos de agua.....	15
3.2. Fase II. Determinación del efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs con un crudo colombiano y partículas naturales del río Magdalena.	16
3.2.1. Etapa I. Adecuación de las muestras por el método de tamizado en húmedo.	16
3.2.2. Etapa II. Efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs.	17
4. Resultados y análisis.....	20
4.1. Fase I. Interacción esperada de las partículas, mediante revisión de literatura.	20
4.1.1. Tamaño de partícula.....	21
4.1.2. Hidrofobicidad de la partícula.	21
4.1.3. Concentración de partículas.....	23
4.1.4. Relación crudo-partícula.....	24
4.2. Fase II. Determinación del efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs con un crudo colombiano y partículas naturales del río Magdalena.	26
4.2.1. Etapa I. Adecuación de las muestras por el método de tamizado en húmedo.	27
4.2.2. Etapa 2. Efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs.	29
5. Conclusiones.....	32
6. Recomendaciones	34
Referencias bibliográficas.....	35

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Comparación de parámetros.</i>	24
Tabla 2. <i>Porcentaje de recuperación de partículas.</i>	28
Tabla 3. <i>Promedio del porcentaje de recuperación de partículas.</i>	28
Tabla 4. <i>Porcentaje de recuperación de crudo por fases.</i>	29
Tabla 5. <i>Promedio de fases.</i>	30

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Comparación de matrices</i>	14
Figura 2. <i>Esquema de la metodología desarrollada en el presente trabajo</i>	15
Figura 3. <i>Esquema de adecuación de partículas</i>	16
Figura 4. <i>Esquema del proceso desarrollado en la etapa II</i>	17
Figura 5. <i>Microscopía de láser confocal de OPAs (rojo: partículas, verde: gotas de aceite). (A) OPA con caolinita. (B) OPA múltiple con caolinita (C) OPA con diatomita (D) OPA con caolinita modificada #1 (E) OPA múltiple con caolinita modificado #1 y (F) OPA con caolinita modificado #2. Adaptado de (Bridge et al., 2009)</i>	22
Figura 6. <i>Granulometría de muestras del río Magdalena, Barrancabermeja-Santander</i>	27
Figura 7. <i>Comparación de porcentajes de extracción en las diferentes fases</i>	31
Figura 8. <i>Curva de calibración en el espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de 235 nm</i>	31

Resumen

Título: Determinación de la proporción partículas – hidrocarburos para la formación de oil–particle aggregates -opas, aplicando baffled flask test. *

Autor: Teresa Olivera Flórez **

Palabras Clave: Derrames, hidrocarburo, proporción, OPAs.

Descripción: El río Magdalena es el más largo y navegable del país, alberga el mayor número de especies de flora y fauna. En los últimos 15 años se estimó que el recurso con mayor afectación en los derrames de crudo en Colombia, es el suelo con el 85% de los casos totales, seguido por las fuentes hídricas con el 40% de los casos totales (Castro A. Pinilla J., 2017). El destino de un derrame de hidrocarburo en un cuerpo de agua dulce depende de varios factores, uno de ellos son las partículas en suspensión, ya que estas pueden interactuar con el hidrocarburo y formar agregados oil–particle (OPAs), que pueden llegar a ser más densos que el agua haciendo que estos se conduzcan a diferentes destinos. Por ende, se realizó un análisis en la literatura de los principales factores que afectan la formación de OPAS durante los derrames de crudo en cuerpos de agua, además, se evaluó el efecto de la proporción partículas – hidrocarburos para la formación de OPAs. La metodología se realizó con partículas extraídas del río Magdalena y un crudo colombiano aplicando baffled flask test. Este fue eficiente a la hora de simular las interacciones que ocurren entre el hidrocarburo, las partículas y el movimiento de agua en las cuencas hídricas, ayudando a mejorar la transferencia de oxígeno. Se identificó que las proporciones crudo–partícula estudiadas presentan la misma tendencia en la cantidad de crudo que quedó flotando, suspendido o sedimentado.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Crisóstomo Barajas Ferreira M. Sc. Ingeniería Química. Codirector: Diana Marcela Ibarra Mojica M. Sc. Ingeniería Química.

Abstract

Title: Determination of the particulate - hydrocarbon ratio for the formation of oil – particle aggregates-OPAs, applying baffled flask test.*

Author: Teresa Olivera Flórez**

Key Words: Spills, hydrocarbon, proportion, OPAs.

Description: The Magdalena River is the longest and most navigable in the country, it is home to the largest number of species of flora and fauna. In the last 15 years it was estimated that the resource with the greatest impact on oil spills in Colombia is the soil with 85% of total cases, followed by water sources with 40% of total cases (Castro A. Pinilla J., 2017). The fate of an oil spill in a body of fresh water depends on several factors, one of them being the suspended particles, since these can interact with the hydrocarbon and form oil-particle aggregates (OPAs), which can become denser than water causing these to be driven to different destinations. Therefore, an analysis was carried out in the literature of the main factors that affect the formation of OPAS during oil spills in bodies of water, in addition, the effect of the particle-hydrocarbon ratio for the formation of OPAs was evaluated. The methodology was carried out with particles extracted from the Magdalena River and a Colombian crude oil applying the baffled flask test. This was efficient in simulating the interactions that occur between hydrocarbon, particles, and water movement in watersheds, helping to improve oxygen transfer. It was identified that the crude-particle proportions studied present the same trend in the amount of crude that remained floating, suspended or settled.

* Graduate thesis

** Faculty of physicochemicals Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Crisóstomo Barajas Ferreira M. Sc. Chemical Engineering. Co-director: Diana Marcela Ibarra Mojica M. Sc. Chemical Engineering.

Introducción

Castro A. Pinilla J., (2017) establecieron que entre el 2011 y 2017 los derrames de hidrocarburos se presentaban con mayor frecuencia por fallas mecánicas con 40% de los casos totales y el 13% ocurrían por acción de terceros. Los derrames de crudo tienden a afectar los ecosistemas, deteriorando la fauna y flora, contaminando las fuentes hídricas y suelos. Por otro lado, el consumo de hidrocarburos es una necesidad de la población, por cuanto en la mayoría de actividades económicas se requieren derivados de los mismos (Serrano et al., 2013).

En el 2005 Miranda y Restrepo estimaron que el 70% de los derrames de hidrocarburos en el país afectaban los cuerpos de agua dulce (Miranda & Restrepo, 2005) , sin embargo, (Castro A. Pinilla J. 2017) establecieron que entre el 2004 y el 2017 el recurso con mayor afectación por derrames de crudo fue el suelo con 85% de los casos totales.

Después de un derrame, el hidrocarburo sufre transformaciones químicas y físicas en el medio ambiente, por lo tanto, el destino de un derrame de hidrocarburo en un cuerpo de agua dulce depende de varios factores tales como: la cantidad de crudo derramado, tensión superficial, velocidad de agitación del agua y la interacción de partículas en suspensión, entre otros. Esta última es de vital importancia, ya que, pueden interactuar con el hidrocarburo y formar agregados conocidos como oil-particle aggregates (OPAs), que pueden llegar a ser más densos que el agua haciendo que estos se conduzcan a diferentes destinos dentro de la columna de agua.

Una respuesta eficaz ante un derrame depende de la buena comprensión científica del comportamiento del hidrocarburo en el entorno (GOC, 2013).

Mediante el presente trabajo, se revisó en la literatura los principales factores que afectan la formación de OPAS durante derrames de crudo en cuerpos de agua, además, se evaluó el efecto de la proporción partículas-hidrocarburos para la formación de oil-particle aggregates -OPAs, aplicando baffled flask test con sedimentos extraídos del río Magdalena simulando el entorno acuático.

1. Objetivo

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la presencia de partículas en el comportamiento de un derrame de crudo en agua dulce mediante revisión de literatura y experimentación con un crudo colombiano.

1.2 Objetivos Específicos

Analizar mediante revisión de literatura los principales factores que afectan la formación de OPAS durante derrames de crudo en cuerpos de agua.

Evaluar el efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs, mediante aplicación de Baffled Flask Test, utilizando partículas de origen natural y un crudo colombiano.

2. Marco teórico y estado del arte

2.1. Comportamiento de los derrames en el medio

Los hidrocarburos no son nuevos para el medio ambiente debido a fuentes naturales como las filtraciones de las rocas petrolíferas y la producción biológica de las plantas y los animales (Lee, 2002). Las consecuencias ambientales de la contaminación por hidrocarburos constituyen una realidad compleja. Por un lado, la explotación, exploración y el transporte del petróleo son actividades necesarias y vitales para el funcionamiento de la sociedad, ya que este es, actualmente, la fuente energética más importante en la economía mundial. La carencia de este provocaría una pérdida económica, ya que más de la mitad de la población se mantiene de esta fuente de energía no renovable (Iñesta et al., 2002).

Bridge et al, (2009) determinaron que cuando ocurren derrames en fuentes hídricas, el aceite se dispersa en pequeñas gotas mediante la mezcla turbulenta de olas o corrientes y posteriormente se mezclan con partículas orgánicas y minerales para formar las denominadas OPAs, estos agregados permanecen estables durante un período de observación de 48 horas y subsiguiente ocurre la dispersión física por medios naturales. Se ha informado que la formación de OPAs es un contribuyente significativo a la limpieza natural del medio, pero pueden alargar los tiempos de limpieza del derrame de petróleo y requieren el despliegue de medidas de remediación de sedimentos menos convencionales y más adecuadas (Lee, 2002).

En 2010 Michel revisó la literatura para hidrocarburos pesados y considero que estos tienen a hundirse en entornos acuáticos. El crudo puede quedar en la superficie al ser menos denso que el

agua y por lo tanto ser transportado por las corrientes de las mismas, también puede ser lo suficiente denso como para hundirse (GOC, 2013).

2.2. Interacción de hidrocarburo, agua y sedimentos

Cuando ocurre un derrame en una cuenca hídrica, los sedimentos en suspensión pueden interactuar con el hidrocarburo presente en el medio, haciendo que este forme agregados de hidrocarburos-sedimentos (OPAs). Los sedimentos naturales presentan una diversa gama de tamaños y material orgánico, lo cual varía la interacción con el crudo haciendo que este se conduzca a diferentes destinos (Ajijolaiya et al., 2006).

Zhao et al, (2014) establecieron que el primer paso para formar una OPA se encuentra en la ruptura inicial de una mancha de crudo en pequeñas gotas. Cuando ocurre un derrame en un cuerpo de agua con olas turbulentas o grandes corrientes, este tiende a romperse y alcanzar una distribución de tamaño estable.

Johnson et al, (2018) determinaron que los principales factores que afectan la formación de OPAs son (1) la cantidad y la viscosidad del aceite, (2) tensión de aceite-agua, y composición química del aceite; (3) las propiedades de cantidad, tipo y superficie de las partículas (4) magnitud y variabilidad en la energía física del medio ambiente acuático; (5) temperatura; y salinidad.

Una forma de simular el entorno acuático es por medio de un matraz Erlenmeyer en un agitador orbital. En la figura 1 se compara el matraz con deflectores y el matraz tradicional, los matraces Erlenmeyer que tienen deflectores en la parte inferior proporcionan una aireación superior sobre los matraces tradicionales. (Kaku et al., 2006) evaluaron la técnica baffled flask, la cual consistía en modificar un matraz de Erlenmeyer con cuatro hendiduras deflectoras,

diseñadas para proporcionar una mayor agitación de la solución y mejorar la transferencia de oxígeno o gas, este se usaba en agitadores rotativos o alternativos. Durante la agitación los pequeños remolinos que ocurrían simulaban las interacciones que ocurren entre el hidrocarburo, las partículas y el movimiento de los cuerpos de agua a gran escala.

Figura 1

Comparación de matrices.

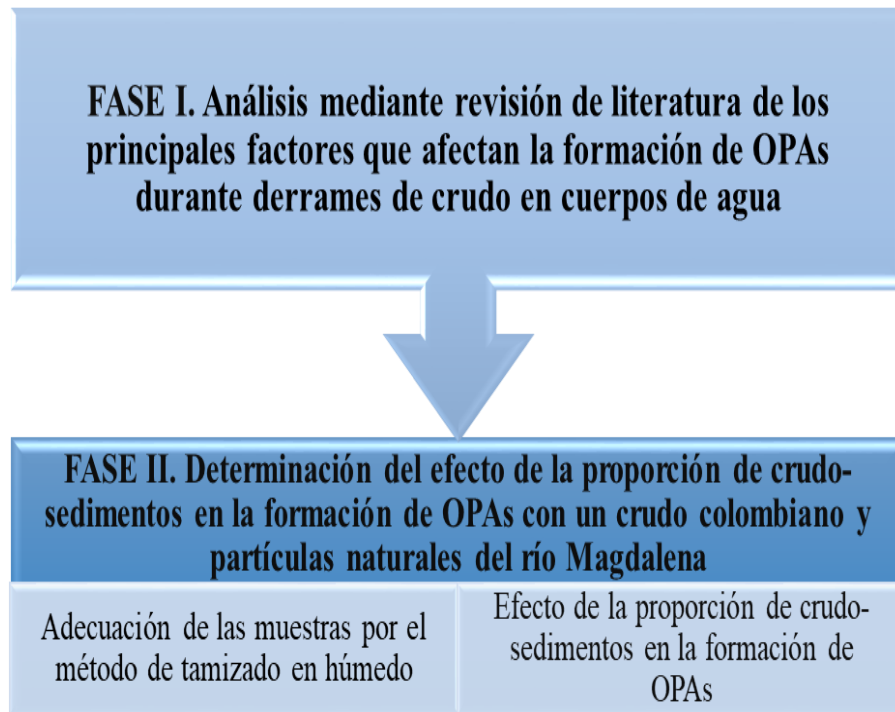


3. Metodología.

La metodología establecida para el desarrollo del proyecto se describe de manera general en la figura 2.

Figura 2

Esquema de la metodología desarrollada en el presente trabajo.



3.1. Fase I. Análisis mediante revisión de literatura de los principales factores que afectan la formación de OPAs durante derrames de crudo en cuerpos de agua.

Con el fin de identificar los principales factores que afectan la formación de OPAs durante los derrames de crudo en cuerpos de agua dulce, se realizó una revisión de literatura científica por medio de las bases de datos especializadas disponibles en la Universidad Industrial de Santander. Se analizaron diversos artículos y la búsqueda se centró en las propiedades químicas y físicas de las partículas, como son: el tamaño de partícula, hidrofobicidad, concentración de partículas, entre otras.

3.2. Fase II. Determinación del efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs con un crudo colombiano y partículas naturales del río Magdalena.

Para los fines propuestos en el presente proyecto de grado, se realizó la adecuación de las muestras de partículas de diferentes tamaños (limo-arcilla) a partir de sedimentos naturales obtenidos en el río Magdalena extraídos previamente por un personal especializado para la toma de muestras. Este estudio se dividió en dos etapas:

3.2.1. Etapa I. Adecuación de las muestras por el método de tamizado en húmedo.

En la figura 3 se observa el proceso llevado a cabo para la adecuación de partículas.

Figura 3

Esquema de adecuación de partículas



3.1.1 Tamizado en húmedo. Para este método se necesitó una muestra de partículas secas previamente pesada y macerada con un mortero, esta se separó a través de una serie de tamices con aberturas secuencialmente más reducidas desde 40 hasta 400 (tamaño de partícula de 425 μm a 38 μm), mediante el uso de una tamizadora mecánica por 30 minutos de acuerdo con la determinación de la distribución de los tamaños de las partículas siguiendo la norma técnica Colombia NTC 77. Posteriormente se realizó un lavado secuencial del tamiz de mayor tamaño de poro al más pequeño para retirar las partículas de arcilla o limo que queden adheridas a las de arena, usando agua destilada (esto se realizó con cada tamiz).

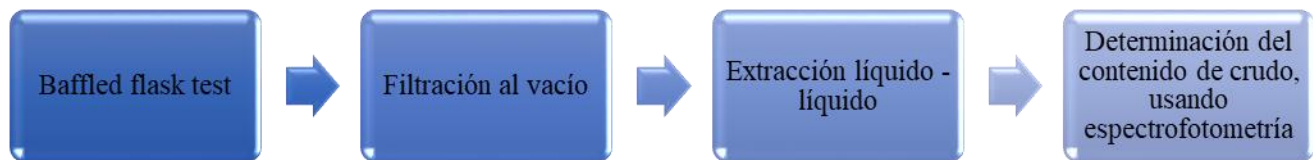
3.1.2. Tamizado en húmedo con ultrasonido. Las muestras retenidas en cada tamiz se vertieron en envases de vidrio con agua destilada y se colocaron en baño de ultrasonido por un (1) minuto para que este ayudara al rompimiento de aglomerados. Posteriormente se añadió la mezcla a cada tamiz de mayor a menor abertura y se lavó con agua destilada para retirar las partículas de arcilla o limo que quedaban adheridas a las de arena. Por último, se colocaron las muestras en el horno a 110 °C por 24 horas, pasado el tiempo se sacaban del horno, se dejaban enfriar en un desecador y luego se almacenaban para su posterior uso.

3.2.2. Etapa II. Efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs.

El desarrollo de esta etapa se dividió en varias partes, en la figura 4 se explica de manera general el proceso desarrollado.

Figura 4

Esquema del proceso desarrollado en la etapa II



3.2.2.1. Baffled flask test. En esta fase se realizaron nueve (9) pruebas de baffled flask a los cuales se les añadió 120 ml de agua destilada y se trabajó con un tamaño de partículas (limo-arcillas) correspondiente a la mezcla de proporciones iguales retenidas en los tamices con tamaño de grano de 45, 38 y menores a 38 μm , obtenidas de la fase I del proyecto. En cuanto a la variación de la proporción de partículas-hidrocarburos se eligió 200%, 100% y 10% respecto al contenido de crudo que en este caso fue liviano. Para la proporción 200% se usaron 0.168 g de

partículas y 0.084g de crudo, además para el 100% se utilizaron 0.084g de partículas y 0.084 g de crudo, por último, se trabajó con 0.0084g de partículas y 0.084 g de crudo para la proporción del 10%. Los baffled flask se colocaron en el agitador orbital por 10 minutos a 200 rpm, pasado ese tiempo se dejaron reposar 10 minutos para luego añadirle 0.084g de crudo liviano y ponerlos a agitar nuevamente por una (1) hora a 200 rpm. Posteriormente se depositó el contenido de los baffled flask en unos embudos de decantación y se dejaron reposar por cinco (5) minutos para la separación de fases.

Separación de fases: Una vez finalizado el tiempo de reposo se procedió a separar las fases del contenido del embudo de decantación. Inicialmente se extrajo la fase C, la cual eran 25 ml de solución de la base del embudo, seguidamente, se extrajo la fase B que era el contenido restante hasta dejar un (1) ml aproximadamente en el cuello inferior del embudo.

La fase A fue el producto del lavado del embudo de decantación y del baffled flask. En este proceso se realizaron cuatro lavados con el fin de retirar los residuos de crudo y partículas adheridos a las paredes de estos. En el primer lavado se añadió 10 ml de agua destilada al baffled flask y se agitó vigorosamente, posteriormente, el contenido se transvasó al embudo de decantación y nuevamente se agitó, por último, se depositó a un frasco ámbar para su posterior uso. Para el segundo lavado se usaron cinco (5) ml de diclorometano, luego, el tercer lavado se realizó con 10 ml de agua y cinco (5) ml de diclorometano, finalizando, se llevó a cabo el cuarto lavado con 10 ml de agua (en caso de ser necesario porque quedarán partículas aun en el baffled flask se repetía el último lavado con 10 ml de agua), para el segundo, tercer y cuarto lavado se realizó el mismo procedimiento que en el primer lavado.

3.2.2.2. Filtración al vacío. A las fases obtenidas del baffled flask test se le realizó dos filtraciones al vacío, en estas se usó un filtro de celulosa ya que estos permiten el paso del

diclorometano, crudo y agua, lo cual ayuda a reducir las pérdidas al filtrar las partículas de la muestra. Se realizó la filtración de cada fase por separado para saber la cantidad de partículas en cada fase y poder ver la distribución en la columna de agua. En la primera filtración se vertió todo el contenido del frasco ámbar en el sistema de filtración, el líquido que pasaba el filtro se transvasaba nuevamente en el frasco ámbar y se colocaba en el agitador orbital por 10 minutos a 200 rpm, pasado el tiempo se depositaba nuevamente el contenido para la segunda filtración y terminada esta se limpiaba el filtro con 30 ml de diclorometano de 10 ml en 10 ml.

Preparación de los filtros de celulosa: Previo a ser usado, el filtro de celulosa se depositó en una caja Petri y se activó humedeciéndose con agua destilada, seguidamente se dejó en el horno por dos (2) horas a 105 °C de acuerdo con las especificaciones del fabricante, posteriormente se llevó a un desecador para que alcanzara la temperatura ambiente y se registró el peso del filtro junto con la caja de Petri. Una vez usado el filtro se realizó el mismo procedimiento de secado.

3.2.2.3. Extracción líquido-líquido. Después de la filtración a cada fase se le añadió diclorometano en una proporción del 20% respecto al volumen de agua de la fase A, B o C, posteriormente se colocó en el agitador orbital por 10 minutos a 200 rpm y luego se transvasó a un embudo de decantación en donde se dejó reposar por 5 minutos para la separación de fases. Pasado el tiempo se agito vigorosamente para remover el crudo que quedase adherido en las paredes y se dejó reposar por el mismo tiempo. Finalmente se formaron dos fases, la superior correspondiente al agua se almacenó en un frasco ámbar y la inferior correspondiente a la solución de crudo-diclorometano fue extraída a una columna de separación y luego a una columna secante con sulfato de sodio anhídrido (retiene pequeñas gotas de agua), esta fase fue almacenada, seguidamente se lavó el embudo de decantación dos veces con tres (3) ml de

diclorometano y la columna de separación dos veces con dos (2) ml de diclorometano. Todos los lavados incluyendo el extracto obtenido de la columna secante se almacenaron para su respectivo análisis en el Espectrofotómetro UV-Vis, con el fin de determinar la cantidad de crudo extraído.

El extracto resultante se transvasó a un balón de aforo con capacidad de 10 ml, 25 ml o 50 ml, cuando se encontraba concentrado (color amarillo) se realizaron diluciones en un balón de 5 ml, hasta que la lectura de absorbancia fuera menor a uno, pero cuando estaba muy diluido (casi incoloro) esta se analizaba directamente.

Curva de calibración: fue la base de comparación para el cálculo del contenido de crudo en el extracto de cada fase, para la preparación de esta se usó una solución madre de 10 ml compuesta de crudo y diclorometano a una concentración conocida. En un balón de aforo de cinco (5) ml se prepararon soluciones a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 ppm cada una por separado.

4. Resultados y análisis.

4.1. Fase I. Interacción esperada de las partículas, mediante revisión de literatura.

Diversos estudios concuerdan en la importancia del tipo de partícula que interviene en la formación de los OPAs, ya que estos se ven afectados por las propiedades químicas y físicas, como son: el tamaño de partícula, hidrofobicidad, concentración, entre otras. La hidrofobicidad es factor importante en la interacción hidrocarburo-partícula, ya que puede promover la afinidad de las partículas por el crudo y por lo tanto estimular la formación de los OPAs (Zhang et al., 2010). Se realizó una búsqueda en la literatura con el fin de identificar las propiedades más importantes en las partículas para la formación de los OPAs.

4.1.1. Tamaño de partícula.

En un estudio realizado por (GOC, 2013) se trabajó con partículas del río Kalamazoo y un crudo liviano (diluted bitumen oil), en este se comparó caolinita (partícula fina) y tierra diatomeas (gruesa) y se encontró que los OPAs se sedimentaron de manera similar cuando se utilizó ambos sedimentos, sin embargo, la tierra diatomeas sedimenta con mayor rapidez y una parte de crudo no interactuó quedando en la superficie del agua. Este comportamiento se asemeja al derrame ocurrido en 2010 en el río Kalamazoo¹, donde la mayoría de crudo quedó sedimentado en el fondo del río al haber interactuado con las partículas del medio y la otra parte quedó en la superficie (GOC, 2013). En una experimentación similar se usaron partículas del río Kalamazoo y se incluyeron dos distribuciones de tamaño de grano (fina y gruesa), sin embargo cuando las partículas tenían un tamaño de grano superior a 50 μm las gotas de crudo no interactuaban con las partículas, por ende concluyeron que las partículas finas eran eficientes para la formación de los OPAs haciendo que estas fueran estables y sedimentaran el crudo (Waterman et al., 2015).

4.1.2. Hidrofobicidad de la partícula.

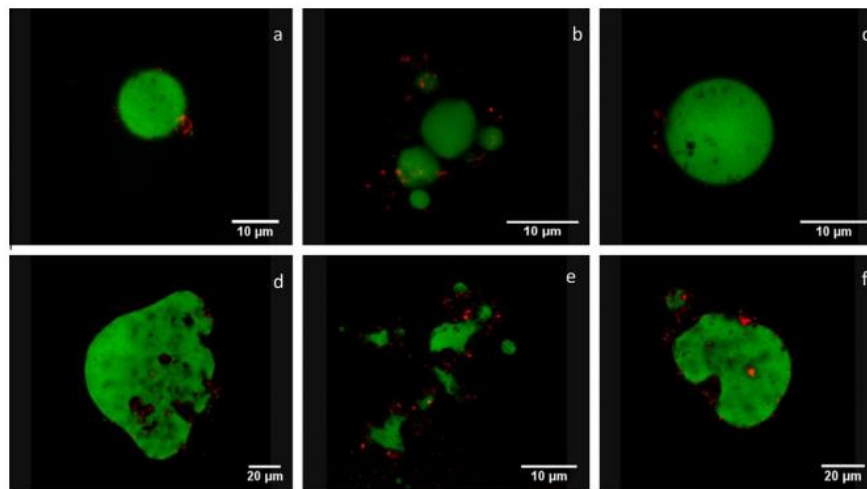
La hidrofobicidad de la partícula favorece a la formación de la OPA, ya que esta ayuda a atrapar y esparcir el crudo en pequeñas gotas (Bridge et al., 2009). Un estudio realizado con tres clases de crudo (Mesa, Alaska North Slope y Heidrun) y cuatro tipos de partículas (caolinita, diatomita, grafito y cenizas) arrojó que la formación de OPAs fue eficiente gracias a que los sedimentos usados tenían un comportamiento hidrofóbico, esta tendencia fue similar con los tres tipos de crudos, además se observó que cuando se usó caolinita la suspensión de OPAs fue de un

¹ Es un río de la región de los grandes lagos del norte de los Estados Unidos

70% y casi 50% con diatomita. La caolinita fue la que contribuyó mayormente a la formación de OPAs dado que esta fue modificada con material orgánico para mejorar su hidrofobicidad, por otra parte el grafito fue el que menos contribuyó a la formación de OPAs ya que este formaba grandes agregados de grafito-crudo y no lograba estabilizarlo en pequeñas gotas (Bridge et al., 2009). En la figura 5 se observan los OPAs formadas con caolinita y diatomita.

Figura 5

Microscopía de láser confocal de OPAs (rojo: partículas, verde: gotas de aceite). (A) OPA con caolinita. (B) OPA múltiple con caolinita (C) OPA con diatomita (D) OPA con caolinita modificada #1 (E) OPA múltiple con caolinita modificado #1 y (F) OPA con caolinita modificado #2. Adaptado de (Bridge et al., 2009)



Las partículas hidrófobas permiten que los agregados sean más estables que el crudo disperso, ya que, poseen una afinidad significativa hacia el crudo, formando una capa de recubrimiento que rodea la gota de crudo haciendo que aumente su estabilidad. Cuando se trabajó con un crudo pesado iraní y tres tipos de partículas (montmorillonite, calcita y dióxido de titanio), (Loh et al., 2020) evidenciaron que el dióxido de titanio formó la mayor cantidad de agregados, seguido de

la calcita, estas tienen superficies oleofílicas y por tal motivo poseen mayor afinidad con el crudo formando pequeñas gotas y haciendo que estas sean más estables.

4.1.3. Concentración de partículas.

En el trabajo desarrollado por Zhao et al, (2017) un factor crucial para la sedimentación de crudo es la concentración de partículas, dado que cuando se usó una alta concentración de caolinita (1500 mg/ L) con 60 mg de crudo liviano y 120 ml de agua de mar, se evidenció una alta sedimentación de OPAs y esta aumentó drásticamente a 55% de volumen en 9 min, además se observó que para una concentración menor de partículas (100 mg/ L) la cantidad de OPAs fue alrededor de 1% de volumen en 10 min.

Khelifa et al, (2008) realizaron estudios con tres clases de crudo (Arabian Medium, Alaska North Slope, South Louisiana) y cuatro tipos de sedimentos (Cook Inlet, Columbia River Delta, Mississippi River Delta, SRM-1941B), en donde se trabajó con 50 mg de crudo y 250 ml de solución (agua-sal), variando la concentración de partículas de 50, 100, 200, 300 mg/L. La mayoría de las pruebas arrojaron que la concentración crítica del sedimento a la cual la eficiencia de sedimentación de crudo alcanza su máximo era de 100 mg /L.

(Loh et al., 2020) estudiaron dos entornos acuáticos (cerrados y abiertos) y en ambas experimentaciones se trabajó con el crudo merey, sedimentos naturales y agua de mar del Xiajiahe Seaside Resort en Dalian, China. En el entorno cerrado la concentración de partículas varió de 100 a 1000 mg/ L y se observó que cuando la concentración de partículas fue de 400 mg/L se alcanzó la máxima sedimentación de OPAs, igualmente ocurrió cuando se simuló el entorno abierto, dado que, con una concentración de partículas de 400 mg/L se alcanzó la máxima sedimentación de OPAs.

4.1.4. Relación crudo-partícula.

La relación crudo-partícula afecta el tipo y la densidad de OPA, debido a que estas se forman por la colisión entre las gotas de crudo dispersas y las partículas en suspensión en el agua turbulenta, la densidad de la OPA esta entre la densidad del aceite y la de las partículas (Qi et al., 2020). Varios estudios afirman que el tamaño y concentración de partículas afectan la formación de los OPAs, dado que, cuando estas son finas tiende a atrapar más gotas de crudo (Yu et al., 2019).

Tabla 1

Comparación de parámetros

	<i>Tamaño de partículas</i>	<i>Tipo de crudo</i>	<i>partículas (mg)</i>	<i>agua (L)</i>	<i>proporción</i>	<i>ppm crudo (mg/L)</i>	<i>ppm de partículas (mg/L)</i>
<i>CIDES</i>	P2-orilla (f y mo)	Liviano	84	0,12	(1:1)	700	700
			168	0,12	(1:2)	700	1400
			8,4	0,12	(1:0,1)	700	70
(Waterman et al., 2015)	Sedimento natural del río Kalamazoo (fino)	Dilbit Cold Lake Blend (liviano)	50	0,12	(1:0,5)	767	417
			Sedimento natural del río kalamazoo (grueso)				
(Loh et al., 2020)	Montmorillonite (fina) calcita Dióxido de	Pesado irani	20	0,24	(1:0,1)	833	83

		titania					
(Bridge et al., 2009)	Caolinita (fina)	Mesa	40	0,12	(1:0,5)	733	333
	Diatomita (fina)	Alaska North Slope					
	Cenizas (finas)	Heidrun					
(Khelifa et al., 2008)	Grafito (finas)						
	Cook Inlet (f y mo)	Arabian Medium	25	0,25	(1:0,5)	200	100
	Columbia River Delta (f y +mo)	Alaska North Slope					
	Mississippi River Delta (f y mo)	South Louisiana					
	SRM-1941B (f y mo)						
(Zhao et al., 2017)	caolinita (fina)	Liviano	12	0,12	(1:0,2)	500	100
			180	0,12	(1:3)		1500
(Qi et al., 2020)	sedimento natural Xiajiahe Seaside	Merey (pesado)	160	0,4	(1:1,6)	250	400

En la tabla 1 se resumen las proporciones crudo-partícula usadas en algunos de los estudios mencionados, la proporción crudo-partícula más usada fue 1:0,5 y evidenció que es apta para la formación de OPAs, además la mayoría de las investigaciones coinciden en que una alta concentración de partículas ayuda a que haya más sedimentación de crudo y este sea más estable,

también afirman que usar un tamaño de partícula fino permite formar más OPAs debido a que estas atrapan pequeñas gotas de crudo.

En el trabajo realizado por Waterman et al, (2015) se concluyó que la mezcla de agua, hidrocarburo y partículas por baffled flask test, fue la interacción de las mismas convertidas en OPAs, además la sedimentación fue más rápida cuando se usó material orgánico usando la proporción crudo-partícula de 1:0,5, también se observó que los OPAs formadas eran un glóbulo de crudo esférico con granos de material particulado adheridos a la superficie y que contenían de una a cuatro gotas de crudo.

Zhao et al, (2017) estudiaron las proporciones crudo-partícula 1:0,2 y 1:3 con un crudo liviano y concluyeron que 1:3 es más eficiente, ya que presentó una alta sedimentación de OPAs y esta aumenta a 55% de volumen en 9 min, mientras que la proporción crudo-partícula 1:0,2 solo sedimenta el 1% de volumen de OPAs en 10 min (Zhao et al., 2017).

Bridge et al, (2009) experimentaron con la proporción 1:0,5 y usaron tres clases de crudo (Mesa, Alaska North Slope y Heidrun). Este estudio presentó una alta sedimentación de OPAs y su comportamiento fue similar con las tres clases de crudo estudiados.

Khelifa et al, (2008) trabajaron con proporciones crudo-partícula de (1:0,25), (1:0,5), (1:1) y (1:1,5), en este se presentaron tendencias típicas con los tres crudos (Arabian Medium, Alaska North Slope, South Louisiana) estudiados, además se evidenció que la proporción crudo-partícula más eficiente para la sedimentación de OPAs fue 1:0,5.

4.2. Fase II. Determinación del efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs con un crudo colombiano y partículas naturales del río Magdalena.

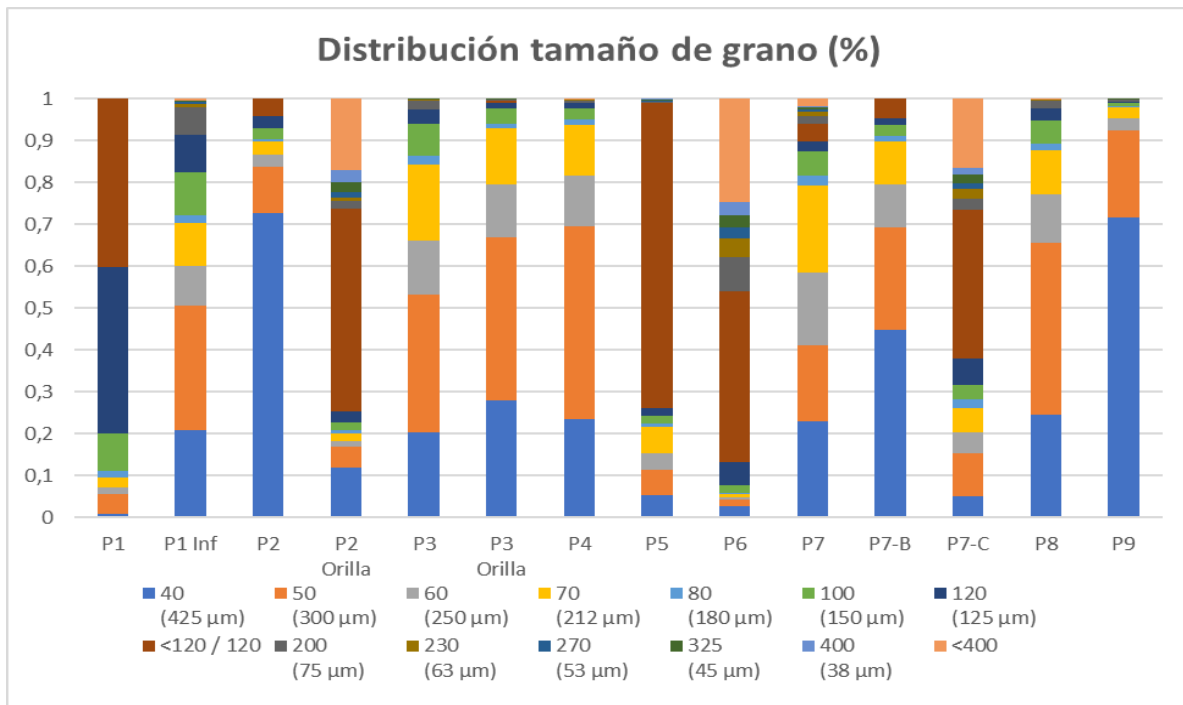
Esta fase se divide en dos etapas:

4.2.1. Etapa I. Adecuación de las muestras por el método de tamizado en húmedo.

4.2.1.1. Granulometría. El tipo de partículas utilizadas en el presente estudio fue limo-arcilla extraídas del río Magdalena con tamaño de grano de 45, 38 y menores a 38 μm . Inicialmente, se llevaron a cabo los procesos de tamizado en húmedo y secado, se realizaron pruebas en donde se revisó la cantidad de cada tamaño de las partículas siguiendo la norma técnica Colombia NTC 77 de la muestra inicial, para así determinar cuál era la más favorable a usar.

Figura 6

Granulometría de muestras del río Magdalena, Barrancabermeja-Santander



En la figura 6 se observa que la más adecuada fue P2-Orilla dado que esta tenía mayor cantidad de partículas en varios rangos de tamaños de grano, desde los 425 μm hasta los 38 μm e inicialmente se pensó aplicar pruebas en tres de estos rangos, pero no fue posible concluir la experimentación.

4.2.1.2. Filtración. En la tabla 2 se observan los porcentajes de recuperación de partículas alcanzados por fase (A, B y C) en cada réplica y en la tabla 3 un promedio de los porcentajes de recuperación de las partículas por fase.

Tabla 2

Porcentaje de recuperación de partículas

Proporción		(1:2)	(1:2)	(1:1)	(1:1)
Limo arcilla	FASE A	57,71%	73,72%	62,17%	67,70%
	FASE B	17,26%	14,74%	2,80%	5,26%
	FASE C	9,49%	8,26%	3,77%	7,18%
TOTAL		84,46%	96,73%	68,73%	80,14%

Tabla 3

Promedio del porcentaje de recuperación de partículas

Proporción		(1:2)	(1:1)
Limo arcilla	FASE A	65,72%	64,93%
	FASE B	16,00%	4,03%
	FASE C	8,88%	5,47%
TOTAL		90,60%	74,44%

Se evidencia que la mayor cantidad de partículas quedan detenidas en el filtro de la fase A de cada prueba, esto se debe a que en los experimentos las partículas quedaban adheridas a las paredes del embudo, en el caso de los ríos podría mostrar una tendencia de las partículas a depositarse en las orillas. Además, comparando la proporción (crudo-partículas) 1:2 con 1:1 se aprecia que la mayor cantidad de partículas suspendidas (fase B) y sedimentadas (fase C) quedaron en la proporción 1:2, esto se debe a que esta proporción contenía la mayor cantidad de partículas.

No fue posible realizar el porcentaje de recuperación de partículas de la proporción 1:0.1 debido a un error en el secado de los filtros de celulosa y tampoco se pudieron hacer de nuevo los experimentos por el cierre de laboratorios por pandemia.

4.2.2. Etapa 2. Efecto de la proporción de crudo-sedimentos en la formación de OPAs.

4.2.2.1. Baffled flask test. Las pruebas revelaron que el método de extracción de crudo con diclorometano tuvo similar eficiencia para las muestras con partículas y las que fueron usadas como blancos (sin partículas).

Tabla 4

Porcentaje de recuperación de crudo por fases

proporción		(1:2)	(1:2)	(1:1)	(1:1)	(1:0.1)	(1:0.1)	BLANCO	BLANCO
Limo-arcilla	Fase A	57,02%	50,04%	65,22%	60,60%	50,71%	53,81%	50,85%	64,37%
	Fase B	17,40%	17,07%	18,88%	11,60%	15,44%	15,44%	28,86%	11,54%
	Fase C	8,11%	5,68%	6,82%	15,00%	1,83%	1,27%	4,46%	2,32%
	total	82,52%	72,79%	90,93%	87,20%	67,98%	70,53%	84,18%	78,23%

Los porcentajes de recuperación de crudo por fases se encuentran en la tabla 4 y allí se evidencia que la mayor cantidad de hidrocarburo queda contenida en la fase A, esto se debe a que este queda atrapado en las paredes del embudo de decantación y esta fase se recolecta de la limpieza de este. Por otra parte, se observa que ante una presencia mínima de partículas como en el caso de la proporción 1:0,1 o cuando esta era nula como en el blanco la extracción de crudo en la fase C era muy poca, lo mismo ocurre en la fase C con las pruebas 1:2 y 1:1.

Tabla 5

Promedio de fases

Prueba		(1:2)	(1:1)	(1:0.1)	BLANCO
Limo-arcilla	Fase A	53,53%	62,91%	52,26%	57,61%
	Fase B	17,23%	15,24%	15,44%	20,20%
	Fase C	6,89%	10,91%	1,55%	3,39%
Total		77,65%	89,07%	69,25%	81,20%

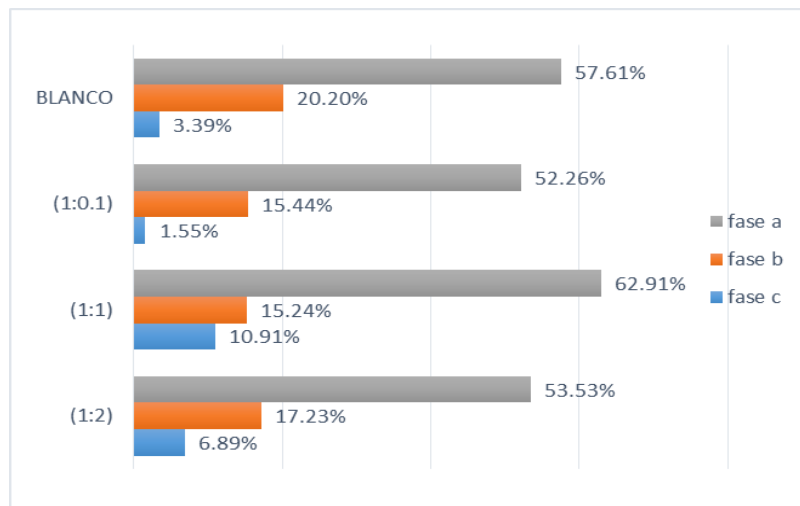
En la tabla 5 se realizó un promedio de las réplicas realizadas por prueba, en esta se observa que la proporción 1:1 alcanza el mayor porcentaje de recuperación, también se aprecia que la recuperación de crudo fue mayor en las fases A y C comparando la proporción 1:1 con las proporciones 1:2 y 1:0,1, adicionalmente se aprecia que en la proporción 1:0,1 disminuye la recuperación de crudo aproximadamente un 10% comparada con el blanco, esto quiere decir que cuando se agrega una cantidad tan mínima de partículas no interactúan de forma eficiente con el agua y el crudo, perjudicando así la recuperación de este.

En la figura 7 se evidencia que el contenido de crudo fue mayor en la fase A comparado con las fases B y C. Todas las muestras evidencian la misma tendencia con respecto a la distribución de fases, mayor contenido de crudo en la fase A, seguida de la fase B, por último y en menor cantidad de crudo la fase C. En la proporción 1:1 se evidencia que el crudo se sedimenta en mayor cantidad (10.91%) comparadas con las otras proporciones, esto se debe a que esta proporción es adecuada para la formación de OPAs, por otra parte la fase A es la que presenta mayor contenido de crudo en todas las proporciones debido a que esta era el lavado del embudo y en este se quedaba adherido el crudo en las paredes, esto se asemeja a la tendencia que tiene el

crudo de adherirse a las orillas en ambientes naturales, adicionalmente esta fase contenía el 33% de diclorometano y este ayudo a aumentar el porcentaje de recuperación de crudo.

Figura 7

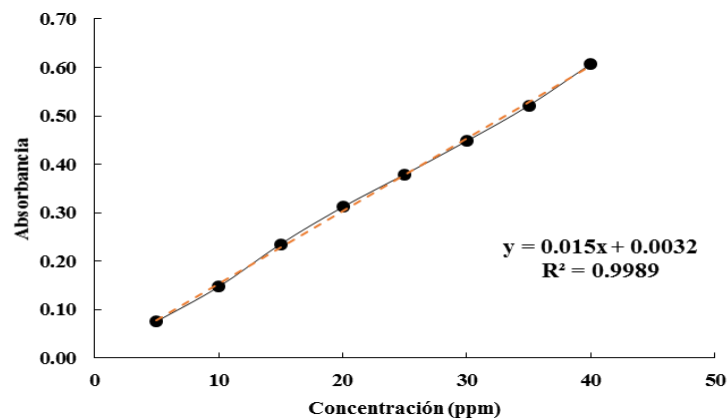
Comparación de porcentajes de extracción en las diferentes fases



4.2.3.2. Extracción líquido-líquido. Cada solución se pasó por el espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda entre 225 y 325 μm , sin embargo, se observó que a 235 μm se obtenía una calibración ajustada y se optó por usar esa longitud de onda para determinar la concentración de crudo en las soluciones. En la figura 8 se observa la curva de calibración.

Figura 8

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



5. Conclusiones

- Mediante la revisión de literatura se estableció que cuando había una alta concentración y presencia de partículas finas había mayor formación de OPAs, ya que estas permiten mayor interacción entre el crudo y las partículas.
- Las partículas hidrófobas permiten que los OPAs sean más estables que el crudo disperso, dado que estas poseen una afinidad significativa hacia el crudo formando una capa de recubrimiento que rodea la gota de crudo haciendo que este aumente su estabilidad.
- El tamizado mecánico y húmedo permitió adecuar las partículas de diferentes tamaños haciendo posible un análisis granulométrico. La muestra empleada (P2-ORILLA) presenta mayor cantidad de partículas en varios rangos de tamaños de grano (425-38 μm), sin embargo, las partículas finas de limo y arcilla ocupan un 83.81% del total de la muestra. En la literatura se referencia que el tamaño de grano fino favorece a la formación de OPAs.
- Se evidenció que las proporciones crudo-partícula estudiadas no presentan diferencias significativas en la cantidad de crudo que quedó flotando, suspendido o sedimentado, dado que estas seguían el mismo comportamiento, la mayor cantidad de crudo quedaba flotando con aproximadamente el 69,42%, seguida por el suspendido con 24,38% y, por último, el sedimentado con 6,19%, esta última siempre presentó menor cantidad de crudo, sin importar la proporción usada. En cuanto a la proporción

partícula-hidrocarburo adecuada, se observó que la proporción 1:1 fue la que presentó mayor recuperación de crudo total y por fases, esto se debe a que es probable que hubiese una mayor interacción hidrocarburo-partículas. Sin embargo, también se observó que cuando no había partículas (blanco) se recuperó más crudo mediante la extracción líquido-líquido, es decir que la filtración podría estar generando pérdidas importantes, por tanto, se debe mejorar esta parte del procedimiento.

- Al comparar los resultados obtenidos en el laboratorio de la Universidad industrial de Santander con la revisión de literatura se concluye que para futuras experimentaciones se debe trabajar con la proporción 1:0,5, ya que fue la más usada en las investigaciones revisadas y en estas se concluyó que fue la que sedimentó la mayor cantidad de OPAs. En el estudio realizado (Khelifa et al., 2008) se trabajó con las proporciones 1:0,25; 1:5; 1:1 y 1:1,5, sin embargo, este estableció que la proporción 1:1 no presentaba una eficiente recuperación de crudo; caso contrario ocurrió en el laboratorio de la UIS donde se trabajó con proporciones 1:1; 1:2 y 1:0,1, allí se concluyó que la proporción 1:1 era la que presentaba mayor recuperación de crudo mediante la extracción líquido-líquido.

6. Recomendaciones

- Realizar pruebas con proporciones 1:0,5, puesto que muchos autores ratifican que esta proporción es eficiente para la formación de OPAs, adicionalmente evaluar la interacción con un crudo pesado.

Referencias bibliográficas

- Ajjolaiya, L. O., Hill, P. S., Khelifa, A., Islam, R. M., & 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>
- Bridge, D. M., Officer, C., Lee, K., Li, Z., Niu, H., Kepkay, P., Zheng, Y., Boufadel, M. C., & Chen, Z. (2009). *Enhancement of Oil-Mineral-Aggregate Formation to Mitigate Oil Spills in Offshore Oil and Gas Activities*. <https://www.bsee.gov/sites/bsee.gov/files/osrr-oil-spill-response-research/585aa.pdf>
- Castro A. Pinilla J. (2017). *EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN DEL ASERRÍN EN DIFERENTES TAMAÑOS DE GRANO PARA CONTINGENCIA DE DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN AMBIENTES ACUÁTICOS. ALLISON*. 1–72.
- GOC, (Government of Canada). (2013). Properties, composition and marine spill behaviour, fate and transport of two diluted bitumen products from the Canadian oil sands. In *Federal Government Technical Report*.
- Iñesta, J., Pedro, B., Fernández, A. G., Mitjà, A., Icaen, D., Escobar, J. J., Martí, X., Reol, N., Larruy, Y., Castells, C., & Chiva, P. (2002). Que Fue Redactada Por Las Siguietes Personas. *El Petroleo*, 19. <https://www.fenercom.com/pdf/aula/recorrido-de-la-energia-el-petroleo.pdf>
- Johnson, J. A., Edwards, D. A., Blue, D., & Morey, S. J. (2018). Physical properties of oil-

- particle aggregate (OPA)-containing sediments. *Soil and Sediment Contamination*, 27(8), 706–722. <https://doi.org/10.1080/15320383.2018.1506425>
- Kaku, V. J., Boufadel, M. C., Venosa, A. D., & Weaver, J. (2006). Flow dynamics in eccentrically rotating flasks used for dispersant effectiveness testing. *Environmental Fluid Mechanics*, 6(4), 385–406. <https://doi.org/10.1007/s10652-006-0003-3>
- Khelifa, D. A., Fingas, M., Brown, C., Khelifa, A., Fingas, M., & Brown, C. (2008). Effects of dispersants on oil-SPM aggregation and fate in US coastal waters. *Final Report Grant Number: NA04NOS4190063*, 2. http://www.circac.org/wp-content/uploads/AliKhelifa_FinalReport_NoAppendices.pdf<http://www.crrc.unh.edu/final/khelifafinal2008/><https://www.circac.org/wp-content/uploads/Appendices.pdf>
- Lee, K. (2002). Oil–Particle Interactions in Aquatic Lee, K. (2002). Oil–Particle Interactions in Aquatic Environments: Influence on the Transport, Fate, Effect and Remediation of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(1), 3–8. <https://doi.org/https://doi.org/>. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(1), 3–8. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00006-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00006-9)
- Loh, A., Shankar, R., Ha, S. Y., An, J. G., & Yim, U. H. (2020). Stability of mechanically and chemically dispersed oil: Effect of particle types on oil dispersion. *Science of the Total Environment*, 716, 135343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135343>
- Miranda, D., & Restrepo, R. (2005). Los derrames de petróleo en ecosistemas tropicales - Impactos, consecuencias y prevención. la experience de Colombia. *2005 International Oil Spill Conference, IOSC 2005, September*, 10554–10558. <https://doi.org/10.7901/2169-3358-2005-1-571>
- 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>
- Serrano, M. F., Torrado, L. M., & Pérez, D. (2013). Impacto de los derrames de crudo en las propiedades mecánicas de suelos. *General José María Córdova*, 11(12), 233–244.
- Waterman, D. M., Agency, U. S. E. P., Te, V., & Hydrosystems, C. (2015). *Laboratory Tests of Oil-Particle Interactions in a Freshwater Riverine Environment with Cold Lake Blend Weathered Bitumen*.
- 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(July), 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.069>
- Zhang, H., Khatibi, M., Zheng, Y., Lee, K., Li, Z., & Mullin, J. V. (2010). Investigation of OMA formation and the effect of minerals. *Marine Pollution Bulletin*, 60(9), 1433–1441. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.014>
- 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 & Technology*, 51(19), 11020–11028. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02032>
- Zhao, L., Torlapati, J., King, T., Robinson, B., Boufadel, M. C., & Lee, K. (2014). A numerical model to simulate the droplet formation process resulting from the release of diluted bitumen products in marine environment. *International Oil Spill Conference Proceedings*, 2014(1), 449–462. <https://doi.org/10.7901/2169-3358-2014.1.449>