

**CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES PARA RESTAURAR  
DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN ZONAS AFECTADAS EN COLOMBIA**

**MARGARETH JULIETH SIERRA LARA  
ROBINSON CAMILO JIMENÉZ ESCOBAR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2016**

**CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES PARA RESTAURAR  
DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN ZONAS AFECTADAS EN COLOMBIA**

**MARGARETH JULIETH SIERRA LARA  
ROBINSON CAMILO JIMENÉZ ESCOBAR**

**Trabajo de grado para optar el título de  
Ingeniero de Petróleos**

**Director  
KATHY MARGARITA DAZA BROCHERO  
Ingeniera Industrial**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

*Ante todo a DIOS que es el ser que me induce a hacer grandes cosas y me da la fortaleza para afrontar los retos que trae la vida.*

*A mi Madre Milena Lara, la mujer de mi vida, mi ejemplo a seguir por ser la más guerrera, noble y amorosa que el altísimo eligió para ser mi todo. Esto es por ti y para ti.*

*A mi padre Cesar Sierra, por sus sabios consejos e incondicionalidad.*

*A mi familia, en especial a mis hermanos, por ser mi mayor motivación.*

*A mis amigos por cada una de las experiencias vividas, sobre todo a Alejandra Becaria por enseñarme el verdadero significado de la amistad.*

*A mi compañero Robi por su compañía, trabajo y apoyo, por enseñarme que la unión hace la fuerza.*

**Margareth Sierra**

## DEDICATORIA

*A Dios primero por haber estado conmigo siempre, por haberme dado todas las oportunidades, darme una familia que amo, y traer a las mejores personas a mi vida.*

*A mis padres, Robinson y Damaris, quienes se han esforzado por entregarme lo mejor y estar presentes en cada instante de mi vida, por cada consejo, regaño, felicitación que me han dado, para hacer de mí una mejor persona.*

*A mis hermanos, Felipe y Luz, por estar junto a mí siempre, en cada momento de alegría y tristeza, y por darme su incondicional apoyo.*

*A mis amigos quienes conocí durante el transcurso de este periplo, Karen, Anyi, May, Juli, Wendy, Gisela, Diana, María del Rosario, por todo el apoyo, y las traspasadas estudiando, por preocuparse y por cada momento en que fueron como familia.*

*A Maggie mi compañera porque me ha demostrado que con alegría se vive y se trabaja mucho mejor.*

**Robinson Jiménez**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y su Escuela de Ingeniería de Petróleos. A todo el cuerpo Docente que la integran, quienes con su pedagogía y conocimiento han formado profesionales Competentes.

A nuestra Directora, Ingeniera Kathy Margarita Daza Brochero, por la confianza consignada en nosotros y su gran direccionamiento durante todo este proceso.

A Julián Rey Cala, por la colaboración ofrecida y la información de gran importancia para llevar esta tesis a cabo.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág</b>
INTRODUCCION .....	19
1.MARCO DE REFERENCIA.....	21
1.1.GENERALIDADES .....	21
1.2.MECANISMOS CONVENCIONALES PARA CONTROL DE DERRAMES DE CRUDO.....	22
1.2.1.MATERIALES MECÁNICOS.....	22
1.2.2.METODOS QUIMICOS .....	35
1.2.3.METODOS FISICOS.....	37
2.ZONAS AFECTADAS POR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN COLOMBIA.....	39
2.1.ZONAS FLUVIALES .....	40
2.1.1 CAUSAS DE LOS DERRAMES.....	41
2.1.2 EFECTOS DE LOS DERRAMES.....	41

2.1.3 CASOS DE ESTUDIO EN COLOMBIA POR DERRAMES EN ZONAS FLUVIALES.....	42
2.2 ZONAS TERRESTRES .....	46
2.2.1 CAUSAS DE LOS DERRAMES.....	46
2.2.2 EFECTOS DE LOS DERRAMES.....	47
2.2.3 CASOS DE ESTUDIO EN COLOMBIA POR DERRAMES EN ZONAS FLUVIALES.....	47
3.MARCO LEGAL.....	48
3.1.NORMAS Y LEYES AMBIENTALES GENERALES.....	51
4.PROPIEDADES Y ESTRUCTURAS DE LOS NANOMATERIALES.....	52
4.1.PROPIEDADES FÍSICAS .....	53
4.2.PROPIEDADES QUÍMICAS .....	54
4.3.EFECTIVIDAD E IMPACTO AMBIENTAL DE LOS NANOMATERIALES .....	56
5.NANOMATERIALES PARA LIMPIEZA DE DERRAMES DE HIDROCARBUROS.....	58
5.1.AEROGELAS.....	59
5.1.1.AEROGELAS DE SILICE.....	59

5.1.2.AEROGEL APARTIR DE CASCARA DE ARROZ .....	63
5.2.NANO ESTRUCTURAS DE CARBON .....	65
5.2.1.GRAFITO EXFOLIADO.....	65
5.2.2.ESPONJAS DE NANO TUBOS DE CARBONO .....	66
5.3.ORGANOARCILLAS.....	69
5.4.NANOMEBRANAS SELECTIVAS .....	70
5.4.1.MEMBRANAS SELECTIVAS CUBIERTAS DE SILICONA.....	71
5.4.2.MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS DE ACERO INOXIDABLE .....	72
5.5.DEGRADACIÓN DEL ACEITE MEDIANTE NANO-TiO <sub>2</sub> .....	74
5.6.NANOMATERIALES MAGNETICOS .....	75
5.7.ANALISIS DEL IMPACTO DE LOS NANOMATERIALES SOBRE LA INDUSTRIA.....	79
6.CONCLUSIONES .....	85
7.RECOMENDACIONES.....	86
BIBLIOGRAFIA.....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Barrera de cortina de flotador macizo con lastre externo.....	24
FIGURA 2: Barrera de cortina inflable con lastre y cadena de tensión .....	24
FIGURA 3. Barrera de valla de flotación externa con flotación externa y lastre. ...	25
<b>FIGURA 4.</b> Mecanismos de falla en Barreras de Contención .....	27
<b>FIGURA 5.</b> Skimmer de Cepillos. . .....	33
<b>FIGURA 6.</b> Skimmer de Discos. ....	33
<b>FIGURA 7.</b> Contaminación en zonas costeras. ....	34
<b>FIGURA 8.</b> Esquema de un Skimmer tipo vertedero .....	35
<b>FIGURA 9.</b> Quema in situ durante el derrame del golfo de México .....	38
<b>FIGURA 10.</b> Derrame de hidrocarburos en bahía de Cartagena a causa del mal manejo del mismo.....	44
<b>FIGURA 11.</b> Derrame de crudo en Puerto Asís, por acción de grupos al margen de la ley. ....	48
<b>FIGURA 12.</b> Esquema de caracterización de nanomateriales para limpieza de hidrocarburos .....	59
<b>FIGURA 13.</b> Aplicación de aerogeles para remoción de hidrocarburos en agua...60	
<b>FIGURA 14.</b> Remoción de hidrocarburo mediante el uso de grafito exfoliado.....	65
<b>FIGURA 15.</b> Deformación elástica que presentan los CNTs. ....	67

<b>FIGURA 16.</b> Limpieza de película de diésel que se esparce en el agua con esponjas de nanotubos de carbono. ....	68
<b>FIGURA 17.</b> Capa de gasolina removida al retirar la membrana siliconada de la interfaz agua-gasolina.....	72
<b>FIGURA 18.</b> Separación de agua/aceite mediante el uso de una membrana funcionalizada con PNaMA. ....	73
<b>FIGURA 19.</b> Grafico degradación de crudo contra tiempo de irradiación de luz UV. ....	74
<b>FIGURA 20.</b> Gota de agua sobre superficie de nanomaterial magnético de núcleo cubierto de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Gota de aceite sobre superficie del nanomaterial de núcleo cubierto. ....	76
<b>FIGURA 21.</b> Remoción de aceite de la superficie del agua, mediante el uso de nanopartículas de núcleo cubierto expuestas a un campo magnético. ....	77
<b>FIGURA 22.</b> Remoción de aceite de la superficie del agua por nanopartículas de núcleo cubierto de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , bajo un campo magnético. ....	78

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Ventajas y Desventajas de las Barreras de Cortina. ....	25
<b>Tabla 2.</b> Ventajas y Desventajas de una Barrera de Valla .....	26
<b>Tabla 3.</b> Condiciones para la selección del tipo de barrera. ....	28
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de los sorbentes .....	31
<b>Tabla 5.</b> Normas ambientales generales. ....	51
<b>Tabla 6.</b> Precursores para la formación de aerogeles. ....	61
<b>Tabla 7:</b> Capacidad de Absorción de lo nanomateriales caso base de estudio. ...	80
<b>TABLA 8.</b> Comparación de costos entre mecanismos convencionales y nanomateriales. ....	82
<b>Tabla 9:</b> Análisis económico entre métodos convencionales y Nanomateriales Golfo de México. ....	83
<b>Tabla 10.</b> Análisis de costos entre métodos convencionales y Nanomateriales, Tumaco, Colombia. ....	84

## GLOSARIO

- **ABSORCION:** propiedad de algunos líquidos o sólidos de absorber agua u otros fluidos.
- **ADSORCION:** es el proceso en el que los átomos, iones o moléculas de una sustancia, llamada adsorbato (que podría ser gas, líquido o sólido disuelto) se adhiere a la superficie de un material, llamado adsorbente.
- **DERRAME DE HIDROCARBURO:** descarga sin control de un volumen de fluido de manera imprevista y accidental no deseada, la cual produce una contaminación ambiental ya sea terrestre o acuática.
- **EMULSION:** es un sistema constituido por dos fases líquidas inmiscibles, unas de las cuales se dispersa a través de la otra en forma de gotas muy pequeñas.
- **HIDROFILICO:** es el comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por el agua. En una disolución o coloide, las partículas hidrófilas tienden a acercarse y mantener contacto con el agua.
- **INCIDENTE:** acontecimiento no deseado, que puede causar daño a la salud, propiedad o al medio ambiente. Puede ser accidental o casi – accidental.
- **MOJABILIDAD:** propiedad de un fluido a adherirse a la superficie de un sólido en presencia de otro fluido, siendo las distintas fases del sistema inmiscibles una en la otra.
- **NANOTECNOLOGIA:** el campo de las ciencias aplicadas dedicado al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas.

- **NANOMATERIALES:** materiales con dimensiones estructurales que van de 1 a 100 nm, que presentan propiedades específicas superiores en comparación con materiales de mayor tamaño.
- **OLEOFILICO:** material que presenta preferencia por los aceites rápidamente
- **PLAN DE CONTINGENCIA:** conjunto de medidas diseñadas para el control y manejo de los riesgos.
- **PREVENCIÓN:** acciones estratégicas en la administración de riesgos encaminadas a evitar acciones o condiciones que reduzcan la seguridad.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la tecnología de los nanomateriales como una alternativa de solución a la contaminación ocasionada por los derrames de hidrocarburos en zonas terrestres y fluviales en Colombia.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Caracterizar las zonas terrestres y fluviales más propensas a la contaminación, para sugerir estrategias de control.
- Identificar causa – efecto que generan los derrames de hidrocarburos, con el fin de establecer una tipología de los factores más comunes.
- Detallar las estructuras y propiedades que hacen de los nanomateriales un buen método para la remediación de derrames de hidrocarburos.
- Estudiar y comparar la eficiencia e impacto ambiental de los nanomateriales en zonas afectadas.

## RESUMEN

**TITULO:** CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES PARA RESTAURAR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN ZONAS AFECTADAS EN COLOMBIA.

**AUTORES** MARGARETH JULIETH SIERRA LARA, ROBINSON CAMILO JIMÉNEZ ESCOBAR.

**PALABRAS CLAVES** DERRAME DE HIDROCARBUROS, MÉTODOS CONVENCIONALES, NANOTECNOLOGÍA, NANOMATERIALES,

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la necesidad de conocer y utilizar nuevos procedimientos y tecnologías que ofrezcan una mejor relación entre las petroleras y el medio ambiente, implementando la nanotecnología como alternativa de solución, para revolucionar las tecnologías multidisciplinarias, la cual permite maximizar la eficacia en procesos tanto productivos como sociales, específicamente el uso de los nanomateriales para esta problemática a nivel nacional.

Se presenta una revisión bibliográfica de los métodos convencionales utilizados actualmente por la industria petrolera, como el uso de barreras mecánicas, sorbentes que remueven el aceite del agua a través de absorción o adsorción o dispersantes químicos como detergentes etc.

Se estudiaron las áreas de mayor vulnerabilidad a los derrames de hidrocarburos en Colombia, como son la Costa Atlántica y Pacífica, Llanos Orientales y Magdalena Medio. Estas zonas son afectadas por vías terrestres y fluviales. Se plantearon las causas –efectos de estos derrames y se especificaron normas y leyes colombianas aplicadas para estos casos.

Se estudia la nanotecnología como una alternativa más amigable con el medio ambiente, específicamente la implementación de los nanomateriales. Analizando así sus propiedades y estructuras que hacen de estos un excelente método de aplicación para restaurar zonas contaminadas de hidrocarburos en Colombia.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-químicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Katy Margarita Daza Brochero.

## SUMMARY

**TITLE:** NANOMATERIALS CHARACTERIZATION FOR RESTORING OIL SPILLS IN AFFECTED AREAS IN COLOMBIA.

**AUTHORS:**

**KEYWORDS:** OIL SPILL, CONVENTIONAL METHODS, NANOTECHNOLOGY, NANOMATERIALS.

### DESCRIPTION

The main objective of this project is to study the need of knowing and using new processes and technologies, which can offer a better relationship between oil companies and the environment. According to above is sought to implement nanotechnology as an alternative solution, which seeks to revolutionize multidisciplinary technologies, so it can maximize effectiveness in process as productive as socials, specifically using nanomaterials as an alternative of solution of this national problem.

A bibliographic review is presented about conventional methods used nowadays by oil industry, as using booms, sorbents that are able to remove oil from water through absorption or adsorption and chemical dispersants as detergents, etc. The vulnerable areas to oil spills in Colombia were studied, as are the atlantic coast and the pacific coast, medium magdalena, oriental llanos, due to the impact that this areas present. This zones are affected by land and waterways. The different spills causes and effects were established, and the colombian laws applied to this cases were studied.

Nanotechnology is studied as a more environmental friendly, and effective alternative, specifically, nanomaterials implementation. Analyzing their properties and structures, that make them an excellent method to restore those areas severely affected by oil spills in Colombia.

---

\*Degree work.

\*\*Faculty of physics-chemistry engineering, School of Petroleum Engineering, Katy Margarita Daza Brochero

## INTRODUCCION

Los derrames de hidrocarburos y sus derivados, como consecuencia inmediata de los accidentes, han tomado especial importancia por los graves daños generados sobre el medio ambiente; es por esto que el manejo de derrames constituye un compromiso inmediato para las empresas de transporte, comercializadoras de combustible y operadoras del sector petróleo; en tal virtud, se hace necesario el diseño de un instrumento que haga expresa una interacción de ayuda mutua entre entidades.

En las últimas décadas la Nanotecnología ha tenido un auge en la industria petrolera porque trabaja claramente con materiales estructurados en escala nanométricas. Por ende la tecnología de nanopartículas ha generado un avance significativo en los distintos campos donde se ha aplicado, tanto así que está se va desarrollando cada vez con más rapidez, así la ciencia y la tecnología comenzaron a exigir mucho más con el pasar de los años. Lo que caracteriza los campos de aplicación de la nanotecnología depende directamente de la forma, procedimiento y fin para lo que se da la manipulación de la materia en la escala nano.

Estos materiales utilizados son llamados nanomateriales, los cuales pueden obtenerse del medio ambiente con sus características naturales o pueden ser generados de forma sintética a los cuales se les atribuye características especiales, como implementarlos para la remediar derrames de hidrocarburos, aunque aún están en sus inicios de investigación, sin embargo sus propiedades son muy prometedoras.

En este orden de ideas la finalidad de este trabajo es caracterizar a fondo los nanomateriales como fuente de solución a derrames de hidrocarburos, es decir generar una amplia visión de lo que se puede lograr al implementarlos para mitigar estos accidentes al medio ambiente; lo cual permitirá conocer el comportamiento, impacto, propiedades, estructuras y eficiencia de ellos al momento de actuar en zonas terrestres o fluviales.

## 1. MARCO DE REFERENCIA

### 1.1. GENERALIDADES

Los accidentes ocurridos en operaciones petroleras pueden ser catalogados en distintos grupos tales como incendio, explosión, emisión entre otros, donde los derrames son considerados en la categoría de emisión. Los derrames de hidrocarburos es catalogado como un evento en el cual se libera sustancias nocivas en cantidades que representen peligro para las personas, la propiedad y/o el medio ambiente cuando son transportadas. Éstos sucesos pueden presentarse en zonas terrestres donde el transporte se lleva a cabo mediante el uso oleoductos y carro tanques, generando contaminación en el suelo y en cuerpos hídricos próximos a la zona donde ocurre el evento, o puede presentarse directamente sobre cuerpos de agua, donde el hidrocarburo entra al medio ambiente marino por una serie de rutas diferentes como resultado tanto de actividades humanas como de procesos naturales. Los accidentes de buques y los reventones costa fuera constituyen alrededor de 15% de la cantidad de hidrocarburo que entra a los océanos.

El transporte de hidrocarburos es una de las etapas más importantes de la cadena de comercialización, por lo cual cuando esta se ve afectada por diversas razones (fallas operacionales, accidentes o causas antrópicas), se generan vertimientos directos al medio ambiente lo que se denomina derrame de hidrocarburos.

El efecto más negativo que produce un derrame de crudo es la alta contaminación que genera sobre el ecosistema (fauna y flora) del lugar donde se genera el siniestro. Sin embargo la vida humana también está expuesta a riesgos ya que puede entrar en contacto con este a través de tres rutas:

- i) la absorción por la piel
- ii) la ingestión de comida y bebida

- iii) la inhalación a través de la respiración Por lo que es importante realizar todas las actividades de transporte con estricto cuidado.

El grado de severidad del evento depende de varios factores como las características del fluido transportado, volumen y condiciones del lugar donde se presenta el derrame.

Estos accidentes pueden ocurrir por distintos fenómenos tales como:

- Operación de crudo en plantas recolección, sistemas de refinamiento, torres de perforación, oleoductos etc. Que por problemas operacionales conllevan a un accidente produciendo derrames.
- Colisión de barcos petroleros o problemas en plataformas.

## **1.2. MECANISMOS CONVENCIONALES PARA CONTROL DE DERRAMES DE CRUDO**

### **1.2.1. MATERIALES MECÁNICOS**

#### **1.2.1.1. BARRERAS DE CONTENCIÓN**

Las barreras de contención son obstáculos flotantes, estas presentan una gran variedad de tamaños, materiales y diseños cuya finalidad es cumplir con las exigencias que se pueden presentar en el momento de un derrame. A su vez el tipo de modelo puede variar a unidades pequeñas, ligeras y simples a sistemas mucho más complejos como los utilizados a mar abierto.

Las funciones específicas para las que son diseñadas las barreras de contención, son las siguientes:

- Concentrar y contener hidrocarburos, de esta forma evita que estos se

esparzan sobre la superficie, evitando aumentar inconvenientes y facilitando su recolección.

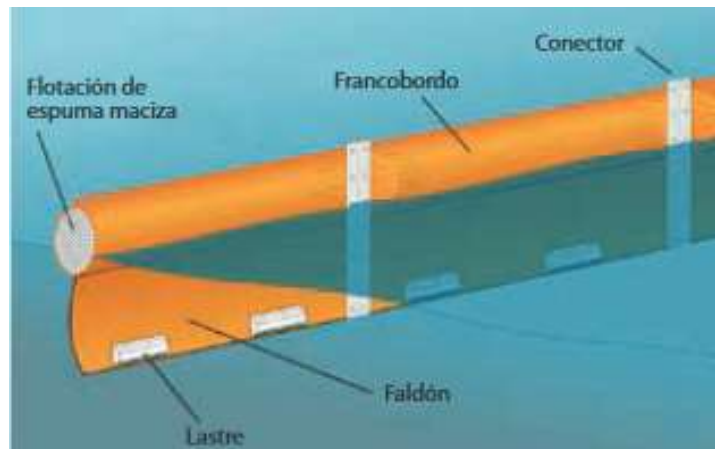
- Desviar los hidrocarburos hacia puntos de recolección establecidos.
- Protección de zonas establecidas como reservas naturales, evitando el acceso del hidrocarburo a estas locaciones al ser este desviado, para su posterior recolección.
- La propiedad más relevante que debe presentar una barrera es la habilidad de contener y desviar hidrocarburos, hay que tener en cuenta que esta guarda una relación bastante estrecha con el movimiento del agua. Por esta razón la mayoría de barreras deben incorporar las siguientes características, para asegurar un buen funcionamiento.
- Reducir el escape de hidrocarburos por encima o por debajo de la barrera.
- Uso de tensor longitudinal para disminuir los efectos generados por la olas y el viento.
- Mantener el aspecto vertical de la barrera, mediante uso de pesos que actúan junto al flotador.

#### **1.2.1.1.1. TIPOS DE BARRERAS DE CONTENCIÓN**

- ***Barreras de cortina***

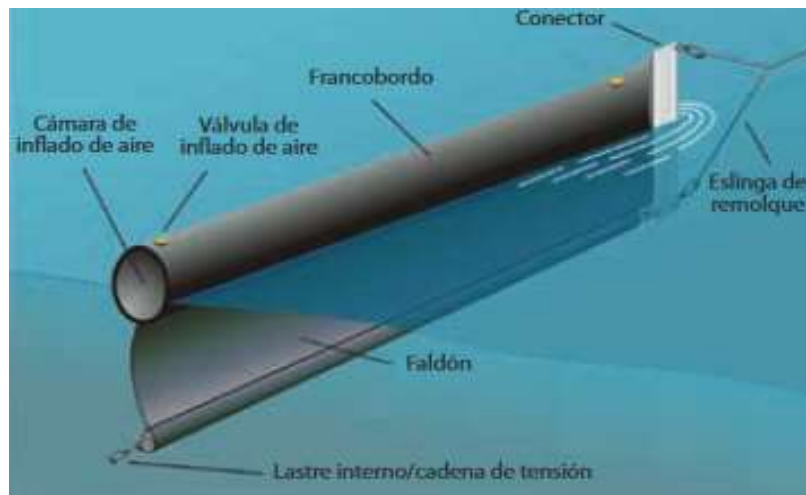
Proporciona un faldón subsuperficial continuo sostenido por una cámara de flotación rellena de aire o de espuma, generalmente de sección transversal circular.

**FIGURA 1:** Barrera de cortina de flotador macizo con lastre externo.



**Fuente 1:** Use of booms in oil pollution response. Disponible en: <http://www.itopf.com>

**FIGURA 2:** Barrera de cortina inflable con lastre y cadena de tensión



**Fuente 2:** Use of booms in oil pollution response. Disponible en: <http://www.itopf.com>

**Tabla 1:** Ventajas y Desventajas de las Barreras de Cortina.

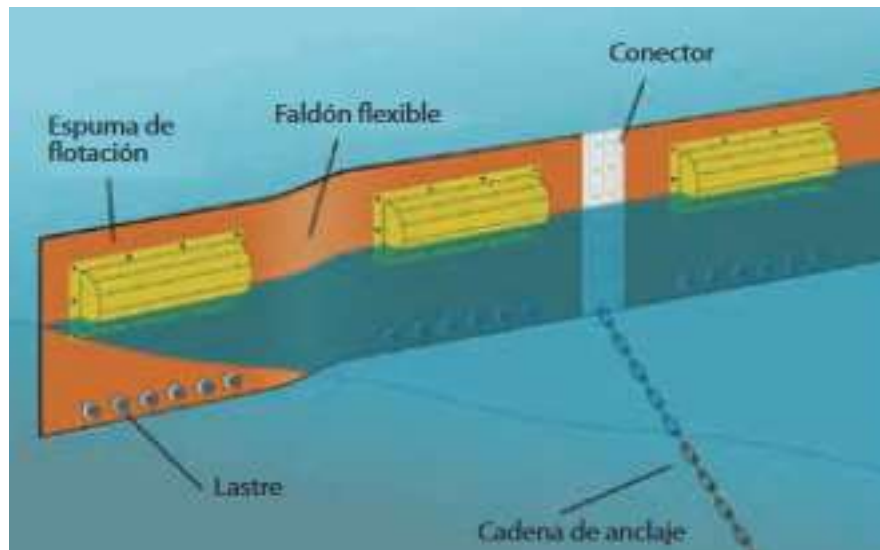
<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Fáciles de desplegar y limpiar.</li><li>- No se deterioran a causa de restos flotantes.</li><li>- Buen desplazamiento.</li><li>- Bajo costo.</li><li>- Diferentes materiales y configuraciones.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Requieren mucho espacio para el almacenamiento y susceptibles a deformación.</li><li>- Al implementar flotadores rectangulares la barrera no se adapta al perfil de las olas.</li></ul>

**Fuente:** Lucha contra los derrames de hidrocarburos, organización marítima internacional. 2005

▪ **Barrera de valla**

Este tipo de barreras poseen una sección transversal plana la cual es mantenida verticalmente en el agua mediante el uso de un elemento flotador externo.

**FIGURA 3.** Barrera de valla de flotación externa con flotación externa y lastre.



**Fuente:** Use of booms in oil pollution response. Disponible en: <http://www.itopf.com>

**Tabla 2.** Ventajas y Desventajas de una Barrera de Valla

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rápido despliegue.</li> <li>- Fácil manipulación y almacenamiento compacto.</li> <li>- Construcción sencilla y fácil improvisación.</li> <li>- Velocidad escape de hidrocarburos es baja a moderada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poca flexibilidad.</li> <li>- Volcar con facilidad debido al oleaje y fuertes vientos.</li> <li>- La limpieza es complicada.</li> </ul>

**Fuente:** Lucha contra los derrames de hidrocarburos, organización marítima internacional. 2005

Las barreras deben presentar un alto grado de flexibilidad para poder acompañar el movimiento de las olas pero a la vez ser lo suficientemente rígidas para contener la mayor cantidad de hidrocarburos que sea posible. Algunos diseños de barreras de cortina o de valla exhiben paupérrimas características al momento de seguir el movimiento de las olas, lo que puede generar hundimiento por debajo de la superficie del agua para el caso del francobordo o que el faldón suba al momento de una ola y permitiendo el escape de hidrocarburos. Limitando sus aplicaciones a aguas que no presenten un oleaje muy severo.

#### **1.2.1.1.2. MODOS DE FALLA EN LAS BARRERAS**

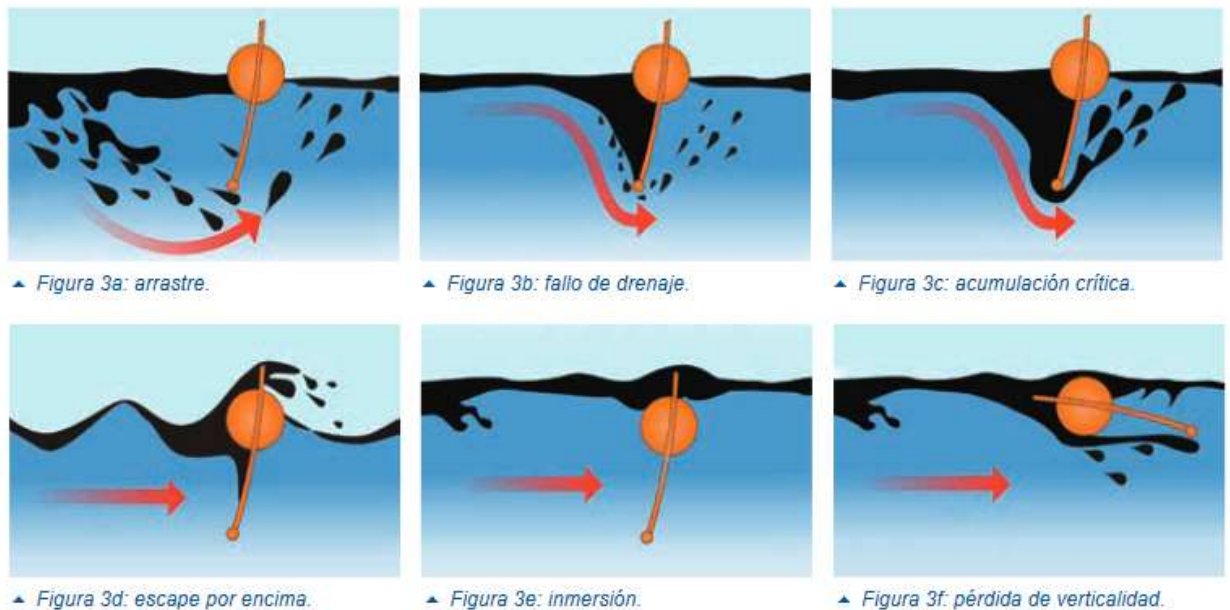
La forma como se escapan los hidrocarburos de la barrera se encuentran estrechamente relacionados a la velocidad del agua, al tipo de hidrocarburo y el diseño implementado para la barrera de contención. Para el caso de los hidrocarburos de alta viscosidad, las turbulencias presentes en la ola provocadas

por corrientes muy fuertes, generan un desprendimiento de gotas en la parte inferior de la capa de hidrocarburos, facilitando el paso de estas por debajo de la barrera, esto puede visualizarse en la figura 3a. Este proceso recibe el nombre de arrastre.

Los hidrocarburos de baja viscosidad también se encuentran susceptibles a presentar mecanismos de fallos a causa de drenaje el cual se presenta cuando las corrientes elevadas causan el desprendimiento de gotas, desplazándose hacia abajo, y escapando por esa parte, como se puede visualizar en la figura 3b.

Para los hidrocarburos muy viscosos, es poco probable que se presente el mecanismo de falla, presentado anteriormente, por lo cual se tienden a formar capas con espesores mucho más considerables, llegando a alcanzar un grosor crítico en el cual el crudo acumulado llegará a ser arrastrado por debajo de la barrera como se presenta en la imagen 3c.

**FIGURA 4.** Mecanismos de falla en Barreras de Contención



**Fuente:** Use of booms in oil pollution response. Disponible: <http://www.itopf.com>

De igual forma el movimiento causado por las olas, mareas o el viento pueden generar un escape de hidrocarburos por sobre la barrera, como se exhibe en la imagen 3d. De igual forma, las corrientes muy elevadas pueden generar la inmersión de la barrera (hundirla), si no hay un mecanismo de flotación que sea bastante fuerte, o puede causar la pérdida en la verticalidad lo que causaría el escape por inmersión de barrera figura 3e y por pérdida de verticalidad figura 3f.

### 1.2.1.1.3. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE BARRERA

**Tabla 3.** Condiciones para la selección del tipo de barrera.

	<b>Agua en calma</b>	<b>Corrientes de agua en calma</b>	<b>Aguas protegidas</b>	<b>Aguas abiertas</b>	<b>Aguas abiertas y encrespadas</b>
<b>Altura de las olas (m)</b>	<0,3	<0,3	0-1	0-2	>2
<b>Condiciones</b>	Olas pequeñas que no rompen	Corrientes de 0,4 m/s	Pequeñas olas y crestas	Olas moderadas	Grandes olas y crestas espumosas
<b>Tipo de barrera adecuada</b>	Cortina Valla	Cortina Valla	Cortina Valla	Cortina Valla con órgano de extracción	Cortina
<b>Altura de barrera (mm)</b>	150-600	200-600	450-1100	900-2000	1500+
<b>Relación peso-flotabilidad</b>	3:1	4:1	4:1	8:1	8:1
<b>Resistencia a la tracción de la barrera (Newtons)</b>	6800	23000	23000	45000	45000+

**Fuente:** Use of booms in oil pollution response. Disponible en: <http://www.itopf.com>

### **1.2.1.2 MATERIALES SORBENTES**

Se encuentran compuestos por productos orgánicos, inorgánicos y sintéticos, los cuales permiten recuperar el contaminante coadyuvando de esta manera a mejorar la calidad del agua mediante procesos de adsorción y absorción. Así mismo los procesos biológicos han demostrado una gran eficiencia en la recuperación de sistemas contaminados con petróleo. Este proceso se denomina Biorremediación y es utilizado como un tratamiento secundario.

Los materiales utilizados para este tipo de procesos poseen una naturaleza hidrofóbica lo cual explica, por qué permiten el paso de aceite y repelen el agua, además deben presentar propiedades de adsorción o absorción. En la absorción se incorpora el hidrocarburo al cuerpo del material mientras que en la adsorción se atraen los hidrocarburos a la superficie del material. Para el caso del primero el proceso ocurre por acción capilar mientras que para el segundo, es causado por efecto de diversos factores como lo son las propiedades humectantes, acción capilar, cohesión, adhesión y área superficial.

Los sorbentes utilizados deben ser de bajo peso, fácil transporte, manipular con facilidad y se debe tener cuidado al momento de usarlos para reducir su uso a lo más mínimo posible, ya que puede generar inconvenientes asociadas a contaminación secundaria al momento de retirar y almacenar los desechos.

Este tipo de materiales son mucho más eficientes al utilizarlos al final del proceso de limpieza o cuando se deben remover pequeñas acumulaciones de aceite, en zonas poco profundas o cuando el hidrocarburo no pueda retirarse con otras técnicas de limpieza y presenta deficiencias cuando es utilizado a mar abierto de igual forma su eficiencia disminuye drásticamente cuando es implementado en curdos muy viscosos o emulsionados.

Como se había mencionado anteriormente pueden ser utilizados, materiales orgánicos, inorgánicos y sintéticos.

- Orgánicos: corteza, turba, serrín, pulpa de papel, bagazo de caña de

azúcar, corcho, paja, entre otros.

- Inorgánicos: vermiculita y piedra pómez,
- Sintéticos: el polipropileno y otros polímeros, siendo estos últimos materiales los más eficientes en cuanto a la recolección de hidrocarburos (presentan una relación de peso entre hidrocarburo y adsorbente de 40:1) frente a los orgánicos e inorgánicos (siendo de 10:1 y de 2:1 respectivamente).

## **CLASIFICACIÓN DE LOS SORBENTES**

### **▪ Sorbentes suelto**

Hace referencia a los materiales nombrados anteriormente, de forma individual o suelta ofrecen buenos resultados para retirar pequeños derrames de hidrocarburos en tierra. La aplicación marítima se dificulta debido a que no es fácil controlarlo y retirarlo en el medio.

### **▪ Sorbentes encerrado**

Los materiales sorbentes sueltos se encierran en un tejido, malla o red formando una barrera o bolsa que resulta más fácil de desplegar, controlar y para hacer de la recolección posterior una tarea mucho más sencilla de la que sería con el material suelto.

### **▪ Sorbentes continuo**

Los sorbentes cilíndricos continuos, se presentan como barreras, estas se diferencian de las barreras de material suelto encerrado descritos anteriormente por que presentan mayor homogeneidad y menor relación entre área superficial y volumen, por ende el hidrocarburo no llega tan fácil al núcleo. En su mayoría son sintéticos.

- **Sorbentes de fibras sueltas**

Aunque las formas de sorbentes mencionadas funcionan bien en gran cantidad de hidrocarburos, pero resultan poco útiles cuando se presentan crudos que han sido meteorizados o muy viscosos, siendo los sorbentes de fibras sueltas óptimos para estos casos. Generalmente están hecho de bandas sintéticas de polipropileno.

**Tabla 4.** Clasificación de los sorbentes

	<b>MATERIAL</b>	<b>VETAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>SUELTO</b>	<b>Orgánico:</b> corteza, turban, pulpa de papel, corcho, plumas, paja, lana. <b>Inorgánico:</b> vermiculita y piedra pómez. <b>Sintético:</b> polipropileno	Abundante en forma natural o ampliamente disponible. Bajo costo. Proteger fauna y flora en sitios de descanso.	Difícil de controlar, alto viento. Difícil de retirar. Difícil de bombear al mezclarse con el hidrocarburo.
<b>ENCERRADO</b>	Puede encerrarse en mallas o redes los materiales sueltos	Fácil despliegue y de retirar. Mayor área superficial que la barrera continua.	Barreras orgánicas pueden saturarse y hundirse rápidamente.
<b>CONTINUO</b>	Sintético:polipropileno	Almacenamiento a largo plazo. Sencillo despliegue. Alta recolección de hidrocarburos.	Limitado a crudos viscosos y meteorizados. No se descomponen con facilidad, generando desechos.
<b>FIBRA</b>	Sintético:polipropileno	Eficaz sobre crudos viscosos y meteorizados.	Menos eficaz sobre crudos ligeros y medios.

**Fuente:** Use of booms in oil pollution response. Disponible en: <http://www.itopf.com>

### **1.2.1.3. SKIMMERS**

Son equipos utilizados para la recolección y almacenamiento de hidrocarburos, estos se encuentran diseñados para retirar hidrocarburos. Al momento de seleccionar el tipo de skimmer se debe tener en cuenta los factores más incidentes los cuales son: viscosidad, adhesión del crudo, y el estado del cuerpo de agua, donde ocurre el derrame.

El elemento recolector del skimmer se encarga de desviar los hidrocarburos fluyendo hasta el lado de admisión donde posteriormente es enviado para ser almacenado. Los sistemas utilizados para retirar el hidrocarburo incluyen sistemas oleofilicos, cuya base de funcionamiento es la adhesión del hidrocarburo a un sistema móvil, sistemas de aspiración, sistemas vertederos que funcionan por gravedad y sistemas mecánicos que recogen el crudo elevándolo.

### **TIPOS DE SKIMMERS**

- **Skimmers oleofilicos**

Estos equipos usan materiales que tienen afinidad por los hidrocarburos, estos se adhieren a la superficie del material, generalmente este es un disco, tambor, correa, cepillo o una cuerda oleofilica, a estos girar levantan el hidrocarburo de la superficie del agua, ya retirados de la superficie, estos pasan del material oleofilico a un sumidero, desde el cual son enviados a un lugar para su almacenamiento. Son los que tienen mayor eficiencia de recolección, y funcionan mucho mejor en crudos de viscosidad intermedia (entre 100 y 2000 cSt). Para el caso de crudos de baja viscosidad, no son muy eficientes, debido a que estos no suelen acumularse en capas muy gruesas.

**FIGURA 5.**Skimmer de Cepillos.



**FIGURA 6.** Skimmer de Discos.



**Fuente 5 y 6:** Use of booms in oil pollution response. [www.itopf.com](http://www.itopf.com)

Es básicamente un equipo de aspiración el cual retira los hidrocarburos usando sistemas de aspiración o bombas, directamente desde la superficie del agua. Las unidades aspiradoras que combinan los sistemas de recolección, almacenamiento, separación de fluidos y transporte pueden conseguirse con facilidad. Este tipo de equipos son utilizados para combatir la contaminación por hidrocarburos en zonas costeras y próximas a estas.

**FIGURA 7.** Contaminación en zonas costeras.



**Fuente:** Use of booms in oil pollution response. Disponible en: <http://www.itopf.com>

- **Skimmers tipo vertedero**

Este tipo de skimmers usan como principio de funcionamiento la gravedad para drenar el hidrocarburo selectivamente del agua, al ubicar el vertedero en la interfaz hidrocarburo-agua, provocando que los hidrocarburos fluyan sobre el vertedero para ser recolectados con cantidades mínimas de agua. Ningún skimmer vertedero trabaja de forma adecuada con alto oleaje y para superar las pérdidas por fricción algunos skimmers integran bombas para empujar el hidrocarburo recolectado.

Los skimmer vertedero pueden ir desde dispositivos muy avanzados que logran ubicarse precisamente de forma vertical en la interfaz mediante uso de niveles, a equipos rústicos y simples, en los cuales la cantidad de agua arrastrada puede ser mayor.

**FIGURA 8.** Esquema de un Skimmer tipo vertedero



**Fuente:** Use of booms in oil pollution response. [www.itopf.com](http://www.itopf.com)

## 1.2.2 QUIMICOS

### 1.2.2.1 DISPERSANTES

Los dispersantes son sustancias cuya función es mejorar la dispersión natural, reduciendo la tensión superficial, permitiendo que se generen gotas mucho más pequeñas. Estos se encuentran formados por un surfactante y un disolvente (reduce la viscosidad del surfactante y aumenta la tasa de penetración del surfactante en la mancha de hidrocarburos). El surfactante presenta una característica singular, y es que posee una parte hidrofília y una oleofílica.

Al ser este distribuido sobre la interfaz de crudo/agua, la parte oleofílica se dirige hacia los hidrocarburos y la hidrofílica hacia el agua, generando una reducción en la tensión en la interfaz, lo que sumado a la energía suministrada por el movimiento del agua, causa el desprendimiento de las gotas de la mancha de crudo. Para que la dispersión pueda ser considerada eficaz el tamaño de la gota debe estar entre 1-

70 micrómetros, facilitando algunos procesos de biodegradación por parte de microorganismos.

## **CLASIFICACIÓN DE DISPERSANTES**

Los dispersantes pueden ser clasificados de acuerdo a su generación y tipo.

**La primera generación de dispersantes:** Se remonta a 1960, donde solía utilizarse limpiadores y desengrasantes, los cuales presentan una alta toxicidad, por ende no son utilizados en la actualidad.

**La segunda generación o dispersante tipo I:** Surgen como alternativa para tratar derrames, siendo rociado desde embarcaciones, contiene un disolvente hidrocarburo con bajo contenido aromático y un porcentaje de surfactante del 15-25%, requiere una alta dosis y en comparación a la primera generación, son menos tóxicos. En la actualidad los dispersantes tipo I ya no son usados en gran cantidad de países.

Los dispersante de la tercera generación consiste en una mezcla de surfactantes no iónicos y aniónicos en una concentración que varía entre el 25% al 65% junto con un disolvente. Los dispersantes de la tercera generación pueden dividirse en tipo II y tipo III. Los tipo II se diluyen con agua de mar antes de ser utilizados, con una proporción del 10% de dispersante, al ser dosis altas, su uso está limitado a aplicaciones desde embarcaciones. Los dispersantes tipo III, no necesitan ser diluidos, lo que facilita su aplicación. Estos últimos son los más utilizados en la actualidad.

## **LIMITACIONES DE LOS DISPERSANTES**

Los aspectos que tienen limitan de gran forma a los dispersantes, son la condición del mar (este aporta una cantidad de energía necesaria para que el uso del dispersante sea efectivo) y el tipo de hidrocarburo presente el derrame, siendo las características que más influyen la viscosidad y el punto de fluidez, ya que se ha demostrado que la eficiencia de los hidrocarburos disminuye a medida que la viscosidad del crudo aumenta, y para el caso de hidrocarburos con puntos de fluidez próximos a la temperatura de la superficie del mar, el uso de dispersantes será muy poco eficiente, debido a que el crudo tiende a alcanzar un estado semisólido.

### **1.2.3 METODOS FISICOS**

#### **1.2.3.1 QUEMA IN SITU**

Consiste en la quema del hidrocarburo derramado, de manera controlada, para evitar la dispersión de grandes volúmenes de crudo, en casos en lo que resulte muy difícil la aplicación de métodos de contención.

Para que este método sea viable, se requieren de ciertas características presentes al momento del derrame de hidrocarburo, algunas son: el crudo debe poseer un espesor suficiente para que la combustión sea suficiente, que el crudo y el agua no se hayan emulsionado, la condición del mar debe ser estable, es decir no presentar un oleaje muy pronunciado y viento no muy fuerte.

**FIGURA 9.**Quema in situ durante el derrame del golfo de México



**Fuente:** [www.cubadebate.cu/fotorreportajes/2010/06/21/desarrame-petroleo-golfo-mexico/#.WAhdUyQnaYM](http://www.cubadebate.cu/fotorreportajes/2010/06/21/desarrame-petroleo-golfo-mexico/#.WAhdUyQnaYM)

Una de las limitantes principales al aplicar este método se encuentra en la emisión de sustancias tóxicas al aire, debido al proceso de combustión, donde los productos generalmente consisten en dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, bióxido de azufre y grandes cantidades de hollín.

## **1.2.4 METODO BIOLÓGICO**

### **1.2.4.1 BIORREMEDIACIÓN**

Consiste en la aplicación de mecanismos biológicos, como forma de remediar los siniestros relacionados con los derrames de hidrocarburos.

Los distintos hidrocarburos pueden degradarse naturalmente, pero es un proceso longevo, debido a que son sustancias muy complejas, debido a esto las zonas expuestas a estos compuestos, ya sea por distintos motivos, corren alto riesgo, si no se toma ninguna medida, y se espera a que este se degrade por sí mismo.

Como se mencionó anteriormente la biorremediación, permite la degradación del crudo, en mucho menos tiempo, utilizando microorganismos capaces de crecer en determinadas condiciones ambientales, las cuales facilitan la degradación mediante la metabolización del hidrocarburo. Para la implementación de esta técnica se requiere de ciertas condiciones específicas, como el tipo de hidrocarburo, temperatura ambiente, condiciones del mar, concentraciones.

En la actualidad esta técnica continua en desarrollo, por lo que no es muy utilizada, y se requiere de: ambientes de baja energía, temperaturas cálidas, zonas comprometidas por limpieza convencional. Generalmente suelen utilizarse bacterias, hongos, protozoos y algas.

## **2. ZONAS AFECTADAS POR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN COLOMBIA**

Cuando un hidrocarburo es derramado en el mar, sufre una serie de cambios físicos y químicos, algunos de los cuales llevan a su desaparición de la superficie del mar, mientras que otros hacen que persista. El periodo de tiempo depende principalmente de sus características físicas y químicas iniciales, así como de la cantidad de que se trate; las condiciones climáticas y del mar prevaleciente y si el hidrocarburo permanece en el mar o es arrastrado hacia la orilla.

En relación con las zonas más vulnerables a derrames de hidrocarburos como son las áreas protegidas se encuentra que la industria petrolera, cuenta con infraestructuras, cargue, descargue, y que las rutas de transporte de los hidrocarburos coinciden con las áreas limítrofes cercanas a los PNN, generando constantemente situaciones de riesgo Para la UAESPNN (Unidad Administrativa Especial del Sistema de Parques Nacionales Naturales), son:

- zonas 1 (Costa Atlántica)
- zona 2 (Costa Pacífica)
- Llanos Orientales
- Magdalena Medio
- Magdalena Alto.

## 2.1. ZONAS FLUVIALES

Colombia, por su localización geográfica y las condiciones especiales de su territorio debido a su amplio número de vertientes, abundancia de ríos, variedad de lagos, extensas zonas marinas y continentales, poseedor de una gran biodiversidad y por consiguiente obligado a su preservación, es un país potencialmente vulnerable a eventos de origen natural y antrópico con la consiguiente probabilidad de ser afectado por contaminación proveniente de derrame de hidrocarburos.

Sin embargo al considerar el destino del hidrocarburo derramado en el mar, con frecuencia se hace la distinción entre:

**Hidrocarburo no-persistente:** que tiende a desaparecer de la superficie del mar. Estos incluyen gasolina, nafta, kerosén y Diesel.

**Hidrocarburos persistentes:** que por el contrario se disipan más lentamente y por lo general requieren de una reacción de limpieza. La mayoría de los crudos y productos refinados pesados tienen diferentes grados de persistencia dependiendo de sus propiedades físicas y del tamaño del derrame.

### **2.1.1 CAUSAS DE LOS DERRAMES**

La preocupación Nacional está dirigida hacia los derrames en aguas dulces, marinas y en tierra, por lo tanto se detallará este problema haciendo un acercamiento al caso colombiano.

En la zona Atlántica y Pacífica son diversas las causas que generan este tipo de contaminación ambiental, algunas de ellas son:

- Descargas industriales
- Exploración y producción de hidrocarburos costa afuera
- Fallas en los buques transportadores
- Fallas humanas
- Falta de mantenimiento en equipos

### **2.1.2 EFECTOS DE LOS DERRAMES**

Los derrames de hidrocarburo pueden causar un serio impacto económico en las actividades costeras y afectar a los que explotan los recursos marinos. En la mayoría de los casos dicho daño es temporal y se debe principalmente a las propiedades físicas del crudo que producen condiciones molestas y peligrosas.

El impacto sobre la vida marina se agrava por los efectos tóxicos como resultado de la composición química del hidrocarburo así como por la diversidad y variabilidad de los sistemas biológicos y su susceptibilidad a la contaminación. La magnitud del daño ocasionado no siempre refleja la cantidad de hidrocarburo derramado. Una pequeña cantidad de hidrocarburo en un área susceptible puede ocasionar un daño mucho mayor que una gran cantidad en una costa rocosa desolada.

Dentro de algunos impactos que generan los derrames de hidrocarburos en ecosistemas estratégicos tenemos:

- Manglares afectados por hidrocarburo se pueden obstruir las aberturas de las raíces respiratorias o interferir con el equilibrio de sales del árbol.
- Los mamíferos marinos pueden sufrir el taponamiento de sus vías respiratorias o daños en el tracto respiratorio y su mucosa por efecto de los contaminantes químicos.
- Muerte de los organismos por envenenamiento, sea por absorción, o por contacto.
- Destrucción de los organismos jóvenes o recién nacidos
- Efectos negativos sobre la reproducción y propagación a la fauna y flora marina.
- La falta o disminución de plantas fotosintéticas reduce el aporte de oxígeno y alimento al ecosistema.

Los crudos frescos y productos livianos refinados con una alta proporción de componentes tóxicos pueden ocasionar daño local a praderas de algas marinas y a diversos animales tales como mejillones, erizos de mar y gusanos y en las áreas costeras, algunos mamíferos marinos, como las focas, reptiles y tortugas pueden ser particularmente vulnerables a los efectos adversos de la contaminación de hidrocarburo ya que necesitan salir a la superficie para respirar o dejar el agua para reproducirse.

### **2.1.3 CASOS DE ESTUDIO EN COLOMBIA POR DERRAMES EN ZONAS FLUVIALES**

#### **▪ DERRAME DE HIDROCARBUROS BAHIA DE CARTAGENA**

El 11 de septiembre del 2013 se dio la alerta de un derrame de hidrocarburos que había alcanzado las aguas de arroyo grande y tomaba dirección hacia la bahía de

Cartagena. Las condiciones actuales no favorecían, para la contención del siniestro ya que se reportaban fuertes vientos y lluvia para el momento en que se presentaba el evento, lo cual agravaba la situación. Como medida de contención se implementó un mecanismo mecánico, una barrera de contención, la cual fue superada por las adversas condiciones climáticas que se presentaron cuando el evento ocurrió.

El jueves 12 de septiembre, la mancha ya era visible en la bahía de Cartagena, y ya eran notables los estragos que esta dejaba, se reportan muertes de muchos peces, aves, plantas y animales domésticos en la zona. La empresa responsable del derrame, es carman internacional S.A, la misma que en octubre de 2012 fue responsable de un gran desastre por derrames de hidrocarburos, debido a un mal manejo de actividades de tratamiento y disposición final de hidrocarburos. Los trabajos de contención y extracción fueron llevados a cabo por técnicos de Ecopetrol, donde se extrajeron más de 5000 litros de hidrocarburos, tras presentarse el evento.

Se han llevado a cabo mediciones de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos y alifáticos en aguas, sedimentos y organismo marinos, a lo largo de toda la región caribe colombiana, desde Castilletes hasta Urabá. <sup>1</sup>Los reportes obtenidos indican que las mayores concentraciones se presentan en la zona de Cartagena, donde el nivel de hidrocarburos en agua supera por mucho, los valores establecidos por las normas internacionales para aguas no contaminadas, el cual es de 10 µg/l. Para el caso de Cartagena han sido reportados valores promedio de hasta 50µg/l en estaciones cercanas a los vertimientos industriales, refinerías y fondeaderos de buques en la bahía, lo cual muestra que tanto se ha visto comprometida esta zona, a diferencia de otros lugares de la región caribe como lo son el golfo de Morrosquillo, Santa marta, Barranquilla en donde los valores registrados oscilan entre los 10-15 µg/l, y la guajira donde están entre 0.5-5 µg/l.

---

<sup>1</sup> INVEMAR. Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros en Colombia. 2005. (Serie de Publicaciones periódicas, INVEMAR; No. 8) Santa Marta. 360 p

En cuanto a sedimentos, los reportes indican que las mayores concentraciones para hidrocarburos totales se encuentran presentes en la bahía de Cartagena, <sup>2</sup>con un valor promedio de 500 µg/g, los valores menores se reportan en la guajira. Los organismos marinos, para el caso de la medición se realizaron en bivalvos, se indica que la mayor concentración de hidrocarburos, se encuentra de nuevo en Cartagena, con valores promedio obtenidos de 30 µg/g.

**FIGURA 10.** Derrame de hidrocarburos en bahía de Cartagena a causa del mal manejo del mismo.



**Fuente:** [www.elespectador.com/noticias/actualidad/vivir/sancion-derrame-de-petroleo-bahia-de-cartagena-articulo-462700](http://www.elespectador.com/noticias/actualidad/vivir/sancion-derrame-de-petroleo-bahia-de-cartagena-articulo-462700)

---

<sup>2</sup> INVEMAR. Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros en Colombia. 2005. (Serie de Publicaciones periódicas, INVEMAR; No. 8) Santa Marta. 360 p

## ▪ DERRAME DE HIDROCARBURO EN TUMACO

San Andrés de Tumaco, es un municipio colombiano ubicado en el suroccidente del Departamento de Nariño, a 300 km de San Juan de Pasto. Es un importante puerto en el océano pacífico y destaca por su riqueza en fauna y flora debido a las importantes zonas naturales que posee como lo son los manglares, la bahía de Tumaco, las islas del Gallo, La Barra, El Morro.

Se encuentra en el suroeste de Colombia, cerca de la frontera con Ecuador, se caracteriza por poseer un clima tropical húmedo. Esta zona es propicia a que se presenten derrames de hidrocarburos, ya que es un punto estratégico y como se mencionó anteriormente es un importante puerto, en donde se cargan buques debido a que es una de las locaciones relevantes por la que pasa el oleoducto trasandino.

El 26 de febrero de 1996, el buque DEADALUS, con capacidad de 24000 barriles, estaba recibiendo crudo, a través del oleoducto trasandino, el destino del transporte sería Tumaco-Libertad. Cuando empezaba a anochecer, se presenta el derrame de hidrocarburos en el mar. De acuerdo a investigación desarrollada por los organismos competentes, se determinó que la causa del siniestro era un movimiento brusco del buque.

Como respuesta ante el evento, iniciaron el plan de contingencia, pronosticando las posibles áreas que se afectarían por el derrame. Como mecanismo de control se utilizó un dispersante químico biodegradable, no tóxico y no corrosivo. La acumulación de la mayoría del crudo que no pudo ser dispersado se dio sobre la playa Salahonda, y otra parte se dirigió hacia mar abierto, al cual se le trató con uso de dispersantes, hasta lograr su disolución.

Sucedido el evento, se llevaron a cabo una serie de monitoreos en la ensenada costera de Tumaco, realizando muestreos programados por ECOPETROL. <sup>3</sup>Los

---

<sup>3</sup> CABRERA L, Edgar E, REYNA M, Julian A. EVALUACIÓN DEL IMPACTO POR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN LA ENSENADA DE TUMACO. COMPROBACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LOS PLANES DE CONTINGENCIA. 1997, Boletín Científico CCCP No. 06, p.139-145.

resultados preliminares indicaron que se habían encontrado un total de 106 peces muertos, crustáceos y aves cubiertas de petróleo, tras un segundo reconocimiento encontraron, más de 80 peces muertos y se procedió a limpiar la playa y se notó por las muestras de agua, que el nivel de aromáticos estaba por sobre la media, lo cual generaría efectos adversos sobre la micro fauna, los cuales presentarían efectos s provocados en tiempos posteriores.

## **2.2 ZONAS TERRESTRES**

### **2.2.1 CAUSAS DE LOS DERRAMES**

Se realizó primero la identificación de las causas, definiendo como riesgo de estudio el derrame de crudo principalmente en carreteras. Las principales causas son:

**Mano de obra:** En este grupo se incluyen los factores que pueden generar el problema desde el punto de vista del factor humano. Por ejemplo, falta de experiencia del personal, salario, grado de entrenamiento, creatividad, motivación, pericia, habilidad, estado de ánimo, etc.

**Maquinaria:** En esta clase de causas se agrupan aquellas relacionadas con el proceso de transformación de las materias primas como las máquinas y herramientas empleadas, efecto de las acciones de mantenimiento, obsolescencia de los equipos, cantidad de herramientas, distribución física de estos, problemas de operación, eficiencia, etc

**Medio:** Se incluyen en este grupo aquellas causas que pueden venir de factores externos como contaminación, temperatura del medio ambiente, altura de la ciudad, humedad, ambiente laboral, entre otros.

### **2.2.2 EFECTOS DE LOS DERRAMES**

En los ecosistemas terrestres, la contaminación con petróleo crudo o combustibles provoca daños a la flora silvestre, a los cultivos y a la fauna que se alimenta de ellos. Además, los hidrocarburos pueden ser arrastrados por la lluvia y se pueden filtrar al subsuelo, alcanzando los mantos freáticos y contaminando las fuentes de agua potable e, incluso, puede llegar al ser humano a través de la cadena alimenticia.

### **2.2.3 CASOS DE ESTUDIO EN COLOMBIA POR DERRAMES EN ZONAS FLUVIALES**

#### **▪ DERRAME DE HIDROCARBUROS EN PUTUMAYO**

El derrame se presentó el 8 de junio del 2015 en la madrugada en el corredor puerto Vega-Teteyé, en el municipio de puerto asís, en el departamento de putumayo. El suceso fue causado por grupos al margen de la ley, quienes obligaron a los conductores de los 23 tractos mulas encargadas del transporte de crudo, a abrir las válvulas de descargue que produjeron el derrame de 3210 barriles de crudo.

La evaluación preliminar realizada el 9 de junio, indicó que más de 100 familias habían sido afectadas. 9 humedales se encontraban comprometidos, y estanques en donde se registraban alrededor de 5000 alevinos muertos, el suministro de agua se vio afectado, se descartó que uno de los afluentes del rio Putumayo se encontrara comprometido, ya que las fuertes lluvias que se han presentado podrían contribuir a que esto suceda. Como medida de precaución y limpieza se utilizaron cordones y barreras absorbentes, para detener el flujo de crudo y evitar

que este alcance el cuerpo hídrico, además de iniciar con el plan de contingencia establecido para este tipo de eventos. Se estimaron 1451 metros de vía contaminada por el derrame de los hidrocarburos.

**FIGURA 11.** Derrame de crudo en Puerto Asís, por acción de grupos al margen de la ley.



**Fuente:** Primera evaluación de daños ambientales por derrame de crudo en Puerto Asís, Putumayo. 2015.

### 3. MARCO LEGAL

La fijación de la responsabilidad por daños ambientales provocados por el derrame será definida por las autoridades ambientales competentes, de acuerdo a los procedimientos fijados por las normas vigentes<sup>1</sup> y en el caso de que ocurra el derrame en las áreas de Parques, estas serán las encargadas de llevar la veeduría de la afectación ambiental y de articular las labores con la empresa encargada de

la recolección del crudo y de la mitigación de los impactos ambientales a los ecosistemas afectados.

Con el fin de unificar criterios frente a las gestiones requeridas por parte del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible en el tema de Planes de Contingencia estipulado en las normas nacionales vigente.

**Decreto 321 de 1999:** Plan nacional de contingencia contra derrames de hidrocarburos en Colombia:

El cual contiene los lineamientos requeridos para la elaboración del Plan de Contingencia, aplicable a las personas naturales y jurídicas, públicas o privadas, que exploren, investiguen, exploten, produzcan, almacenen, transporten, comercialicen o efectúen cualquier manejo de hidrocarburos, derivados de hidrocarburos o sustancias nocivas, o que tengan bajo su responsabilidad el control y prevención de los derrames en aguas marinas, fluviales o lacustres.

Los objetivos del Plan de Contingencia se dan a conocer seguidamente:

- Prever el daño a los trabajadores, edificaciones e instalaciones.
- Minimizar los daños económicos y perjuicios a la Empresa, pobladores y/o Comunidad como consecuencia de la interrupción de actividades.
- Minimizar el impacto en el ecosistema como consecuencia a los fenómenos de emergencia.

El Plan de Contingencia es un documento guía que establece estrategias de respuesta a través de procedimientos operativos normalizados (PON) y protocolos de respuesta para la atención de incidentes, entendiendo un incidente como un evento natural o causado por el hombre, en el que se requiere la intervención de personal de emergencia para evitar o minimizar la pérdida de vidas o el daño a propiedades y/o a los recursos naturales.

El Plan define responsabilidades de las personas que intervienen en la operación, provee una información básica sobre los insumos y recursos disponibles, ya sea que el evento se presente durante una actividad estacionaria (almacenamiento, procesos, cargue y descargue) o durante el transporte.

- **Criterios de prioridad en la respuesta**

Mientras dure la emergencia, las actividades prioritarias contempladas en este Plan serán la preservación de la vida humana y minimización de los daños ambientales. En su orden las prioridades serán:

- a. La más alta prioridad va dirigida a proteger y preservar la vida humana amenazada por el incidente.
- b. Las fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano, colectivo o individual y para consumo en actividades agropecuarias.
- c. La protección de aquéllos recursos que tengan mayor valor e importancia para la seguridad y bienestar de la población humana del área.
- d. Se protegerán los recursos de alto valor ecológico.
- e. En caso de que circunstancias imprevisibles hagan peligrar la operación y la seguridad de los equipos que estén comprometidos en la maniobra de respuesta, se optará por suspenderla o variarla de tal forma que se obtenga el máximo de seguridad para el equipo de respuesta y se pierda al mínimo la posición ventajosa para tratar de controlar el incidente de contaminación.

- **Responsabilidad de la Atención del Derrame**

Para casos de derrames de hidrocarburos, derivados o sustancias nocivas que puedan afectar alguno o varios de los recursos naturales existentes en el lugar del derrame, el responsable de la instalación, de la operación, el dueño de la sustancia o actividad de donde se originó el derrame, será así mismo el responsable de la atención del derrame.

En su defecto, las entidades que conozcan de la ocurrencia del derrame o las personas que tengan entrenamiento en la atención de este tipo de emergencias, se harán cargo del manejo del evento y en ningún momento serán responsables por los daños causados por el derrame. La fijación de la responsabilidad por daños ambientales provocados por el derrame será definida por las autoridades ambientales competentes, de acuerdo con los procedimientos fijados por las normas vigentes.

### 3.1. NORMAS Y LEYES AMBIENTALES GENERALES

De igual manera, encontramos normas específicas para el sector de hidrocarburos en Colombia. Cabe resaltar que las normas ambientales generales ambientales son igualmente aplicables en todos los sectores.

Las normas que se encargan de regir en Colombia, pueden encontrarse en la siguiente tabla.

**Tabla 5.** Normas ambientales generales.

NORMA	DESCRIPCION
Ley 46 de 1988: Sistema Nacional de Prevención y Atención de Emergencias	<p>Se crea y organiza el sistema nacional para la prevención y atención de desastres, cuyos objetivos serán:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Definir responsabilidades y funciones de todos los organismos y entidades públicas, privadas y comunitarias en las fases de prevención, manejo, rehabilitación, reconstrucción y desarrollo a que dan lugar las situaciones de desastre.</li> <li>2. Integrar los esfuerzos públicos y privados para la adecuada prevención y atención de</li> </ol>

	<p>las situaciones de desastre.</p> <p>3. Garantizar un manejo oportuno y eficiente de todos los recursos humanos, técnicos, administrativos, económicos que sean indispensables para la prevención y atención de las situaciones de desastre.</p>
<p>Ley 1523 de 2012: Dirección Nacional para la Prevención y Atención de Desastres</p>	<p>Determina la elaboración del plan nacional para la prevención y atención de desastres</p>
<p>Decreto 1609 de 2.002 Transporte Automotor de Mercancías Peligrosas</p>	<p>Reglamenta el manejo y transporte automotor de mercancías peligrosas por carretera. Y determina responsabilidades para los actores que intervienen en la cadena de transporte</p>

**Fuente:** [www.repository.lasalle.edu.com](http://www.repository.lasalle.edu.com)

#### 4. PROPIEDADES Y ESTRUCTURAS DE LOS NANOMATERIALES

La Nanotecnología se basa fundamentalmente en los materiales estructurados en escala nanométricas  $10^{-9}$  o sea nanoestructuras, las cuales forman bloques de construcción (building blocks) como clusters, nanopartículas, nanotubos y nanofibras que a su vez se forman a partir de átomos y moléculas. Al manipular estos bloques de construcción se forman los materiales y dispositivos nanoestructurados<sup>4</sup> los cuales a su vez disponen de unos parámetros que permiten caracterizarlos y distinguirlos para una posterior aplicación adecuada y amigable

<sup>4</sup> Quintili Mario. Nanociencia y Nanotecnología. Un mundo pequeño. 2004.

con el medio ambiente, por eso a continuación se plantean las propiedades físicas y químicas a tener en cuenta al momento de hablar de nanomateriales

#### **4.1. PROPIEDADES FÍSICAS**

Hace referencia a todas aquellas propiedades que no afectan la composición de un material y son intrínsecas del material, una modificación de estas sería una alteración muy pequeña y parcial de las propiedades del cuerpo y dicha alteración se verá solo mientras la causa que los produce permanezca (por ejemplo; efectos mecánicos como esfuerzos). Estas son algunas de las propiedades físicas a tener en cuenta:

- **Tamaño, forma, área superficial específica**

Las cuales hacen referencia a las dimensiones de las partículas y apariencia externa del material

- **Aglomeración**

Permite conocer que tan juntas y proporción en que se encuentra la población de las partículas de un nanomateriales, algo que ayuda a la elasticidad, conductividad eléctrica o a las propiedades magnéticas que pueda tener un nanomaterial.

- **La distribución de tamaño de grano**

Indica que tan uniforme están ordenadas las partículas, de acuerdo a su forma y tamaño, lo que permite tener una idea de la permeabilidad y porosidad de un material, por lo que en este proyecto genera una visión de cuanto crudo derramado puede absorber un nanomaterial con buena distribución de los granos, dato que el flujo de fluido a través de él será proporcional a la uniformidad de la media de granos.

- **Estructura, incluyendo cristalinidad**

Hace referencia a la distribución y orden que presentan los átomos y moléculas de un material; cuando las moléculas poliméricas tienden a formar estructuras cristalinas se llama cristalinidad que es el ordenamiento molecular en forma de cadenas. Para el reconocimiento de estas estructuras han surgido con el tiempo diferentes métodos como el TEM (Microscopía electrónica de transmisión) que aprovecha el patrón de difracción de electrones y el poder de difracción de rayos x en materiales para mostrar claramente la composición y estructura cristalina de un material, de igual forma los niveles de impurezas que pueden ser examinados por una prueba de micro análisis de electrones al realizar una SEM (microscopía electrónica de barrido). Pero el objetivo de conocer la estructura de un material se debe principalmente a que genera una visión sobre la dureza y resistencia que tiene este al momento de emplearse en la industria.

- **Solubilidad**

Es la medida de la capacidad de una sustancia para disolverse en otra, en la creación de los nanomateriales para los derrames de hidrocarburos se debe ser precavido al momento de manejar esta propiedad porque al ser un material soluble en otro como es el caso del agua de mar no se sabe que contraindicaciones generara este al nicho ecológico.

## **4.2. PROPIEDADES QUÍMICAS**

Son las propiedades que pueden verse propensas a una transformación de su estructura interna que las convierte en sustancias nuevas. Los cambios químicos van acompañados de modificaciones del cuerpo o cuerpos reaccionantes, acompañados de variaciones en la energía y son en la mayoría de los casos

permanentes, en el caso de estudio de los nanomateriales se hará énfasis en las siguientes propiedades:

- **Composición de nanomaterial incluyendo el grado de pureza, impurezas o aditivos conocidos**

Un material con impurezas será un material que tendera a producir fallas en los procesos industriales a los cuales se exponga, por lo tanto la composición del nanomaterial es de las propiedades químicas que se debe tener total control, para que este se cree de forma tal que las composición y cantidad de elementos que lo conforman se mantengan en las proporciones adecuadas para lograr la efectividad deseada al ponerlo en funcionamiento.

- **Hidrofilia / lipofilia**

Estos dos términos hacen referencia a la capacidad de algunos materiales para atraer hacia ellos el agua (hidrofilia) o el aceite (lipofilia), para el caso de estudio de este proyecto se deberá hacer hincapié en las propiedades hidrofobicas (la no atracción con el agua) y lipofilica (oleofilica) de los nanomateriales, pues el fin último es tratar de restaurar zonas contaminadas dejando el ambiente y nicho ecológico lo más parecido posible al original, por ello se busca que los nanomateriales tengan naturaleza lipofilica apovechando propiedades como la mojabilidad, la atracción magnética, presencia de compuestos de sílice, entre otros que generan un ambiente de preferencia para la absorción de hidrocarburos.

Para el caso de la remediación de derrames de hidrocarburos han surgido ciertos estudios a través del tiempo que plantean el uso de ciertos nanomateriales como solución debido a su biocompatibilidad, adaptación a condiciones extremas y su facilidad de obtención, algunos de los que se ahondara en el tema de las propiedades y estructuras físicas y químicas antes dichas son:

- **Aerogeles hidrofóbicos**, formados principalmente de sílice, ligeros, con poca conductividad térmica, y porosidades del 90 a 95% que da una idea de lo eficiente y del volumen de crudo que pueda absorber.

- **Aeroarcillas**, que tratan de aprovechar la naturaleza oleofílica de la arcilla para absorber el crudo al crear una mezcla ultraliviana de 95% aire, 3% arcilla y 2% polímero.
- **Mareogel**, que se crea a partir de cascaras de arroz que son fuente de sílice, el cual a su vez tiene excelentes propiedades oleofílicas e hidrofóbicas.
- **Materiales magnéticos**, que aprovechan la creación de un campo magnético que ayuda para atraer el aceite de mezclas agua-crudo.
- **Nanocables superhidrofóbicos de MnO<sub>2</sub>** con preferencia para atraer el crudo debido a factores como la mojabilidad, rechazando el contenido de agua y restaurando superficies a condiciones cuasi originales; estos nanocables pueden ser reutilizados al hacerse un secado ultrasónico.

Los anteriores son algunas de las alternativas más revolucionarios, pero que sin embargo existen otros nanomateriales de los cuales se pretende seguir investigando gracias a lo mucho que prometen en propiedades que los hacen competitivos comercialmente al momento de aplicarlos en derrames de hidrocarburos.

#### **4.3. EFECTIVIDAD E IMPACTO AMBIENTAL DE LOS NANOMATERIALES**

En la actualidad el uso de los nanomateriales para restaurar zonas contaminadas por hidrocarburos está en estudio y existe poca reseña histórica sobre su uso, pero sin lugar a dudas los resultados que promete parecen ser asombrosos gracias a que estos materiales pueden estar absorbiendo o recuperando un porcentaje del 80-90% aproximadamente del crudo derramado, dato que se puede concluir por las porosidades que tienen la mayoría de estos materiales, por encima del 90% y que en la mayoría de los casos se busca que tengan un carácter hidrofóbico y oleofílico, es decir total preferencia a absorber solo crudo, de forma paralela a lo anteriormente planteado se pretende analizar un amplio espectro de nanomateriales para así

determinar cuál o cuáles son aquellos que mejor se comportan y mejores beneficios traen al momento de aplicarlos.

Además presentan algunas ventajas en su aplicación para mitigar la contaminación generada por derrames de hidrocarburos, como son:

- Promisorios en reducir desperdicios, limpieza de contaminación industrial, provisión de agua potable y mejora de la eficacia de la producción y uso de la energía.
- Pese a su escaso tamaño pueden integrarse en grandes superficies o volúmenes de contaminantes.
- Gran capacidad de adsorción o catalización (aumenta la capacidad de reacción química).
- Ofrece un potencial multifuncional como el caso de las membranas para tratamiento de agua (separa contaminantes y agrega reactivos químicos)

Sin embargo, como todo medicamento tiene sus contraindicaciones así ocurre con el posible impacto ambiental que puedan tener los nanomateriales, ello principalmente es debido a que cuando se manejan estos materiales la cantidad de materia es mínima y el tamaño de las partículas es mucho menor, siendo así fácil de penetrar la piel de seres vivos generando posibles reacciones inadecuadas, así mismo las preocupaciones sobre los efectos negativos de los nanomateriales radica en el desconocimiento de lo que pueda causar un material que puede hacer cambios a escala nanométrica en la elasticidad, la fuerza y el color de una sustancia y que es tolerante a la temperatura, la presión y capaz de conducir electricidad, por ello el desarrollo de este capítulo se enfocara en distinguir cada una de las consecuencias e impactos tanto negativos como positivos que puedan crear los nanomateriales.

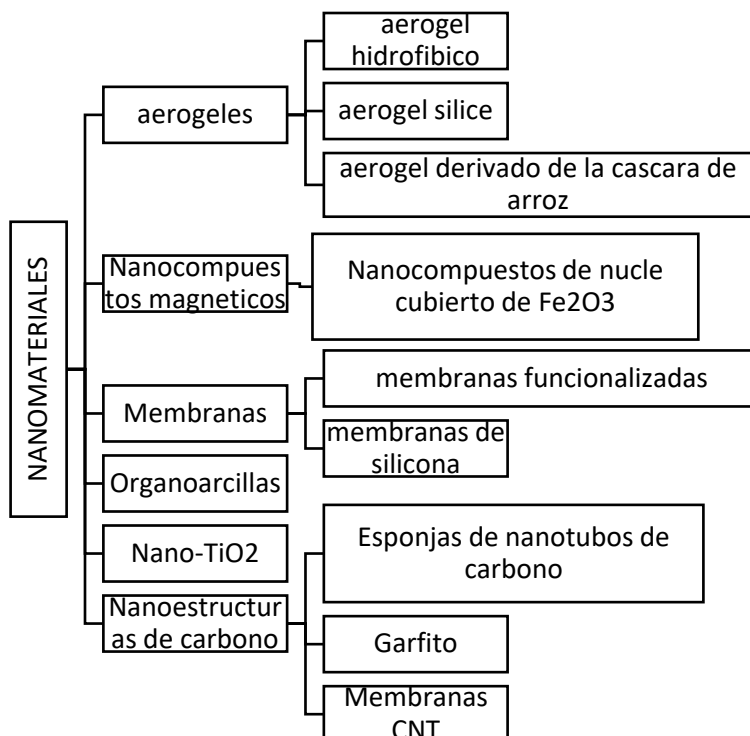
## 5. NANOMATERIALES PARA LIMPIEZA DE DERRAMES DE HIDROCARBUROS

Las técnicas convencionales muchas veces no son suficiente para controlar o tratar los problemas ocasionados por derrames de hidrocarburos muy severos, actualmente el desarrollo de la nanotecnología ha causado un gran impacto, el cual se ha convertido en una fuente potencial para solucionar muchos de estos problemas mencionados anteriormente, este tipo de nano materiales se encuentran en una etapa inicial, pero sus aplicaciones son promisorias, por lo que en últimos años se han dado grandes avances y ha generado un creciente interés a nivel mundial como una solución de limpieza de derrames de hidrocarburos.

Una característica muy importante que exhiben estos materiales es que presentan superficies que presentan mojabilidades bastante específicas, que pueden llegar a ser súper oleofílicas o súper hidrofóbicas, esta característica en particular lo convierte en un candidato ideal para la separación de agua y aceite. Esta característica surge como una combinación de propiedades intrínsecas del material debido a su composición química, que constituye la superficie del material como a la, la microescala y la rugosidad de la nanoescala de la superficie.

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

**FIGURA 12.** Esquema de caracterización de nanomateriales para limpieza de hidrocarburos



**Fuente:** KHARISOV A, Boris I, et al. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 122 (2014), 705–718

## 5.1. AEROGEL

### 5.1.1. AEROGEL DE SILICE

Aerogel de sílice son materiales avanzados con nano poros los cuales poseen una estructura abierta y un área de superficie extremadamente agranda. Aerogel han sido arduamente investigados últimamente, sin embargo la posibilidad de incrementar los campos de aplicación requieren de mayor investigación en sus propiedades, síntesis y aplicaciones.

Un aerogel de sílice consiste en un 96% de aire, y un remanente (4%) de dióxido de sílice. <sup>5</sup>Estos nanomateriales son altamente porosos y ópticamente son sólidos transparentes, con un diámetro de poro menor a los 50 nanómetros. La estructura interna reticulada proporciona un área de superficie por gramo mucho mayor que cualquier otro material conocido, la cual es de aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g. Otra propiedad importante de los aerogeles de sílice incluyen una baja densidad alrededor de los 0.025 g/cm<sup>3</sup>, alta transmisión óptica aproximadamente 90%, una alta porosidad que puede variar entre 95%-99%, baja conductividad térmica del 0.05 W/m\*K y una baja constante dieléctrica (2).

Los aerogeles de sílice pueden caracterizarse como hidrofóbicos o hidrofílicos, y conseguir cualquiera de estos depende de la forma como se realiza la síntesis del aerogel de sílice. La idea consiste en obtener un aerogel hidrofóbico, de tal forma se podrá realizar la separación del agua-aceite, ya que la tendencia del material será de absorber el aceite, dejando el agua sin presencia de este.

**FIGURA 13.** Aplicación de aerogeles para remoción de hidrocarburos en agua<sup>6</sup>.



**Fuente:** KHARISOV A, Boris I, et al. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 122 (2014), 705–718

<sup>5</sup> PAUL OLALEKAN, Abiodun; OLUWASOGO DADA, Adewunmi and Adedayo Adesina, Olusola. Review: Silica Aerogel as a Viable Absorbent for Oil Spill Remediation. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* [en línea]. 4 december 2014, Vol 2. Disponible en: <http://www.scirp.org/journal/jeas>

<sup>6</sup> KHARISOV A, Boris I, et al. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 122 (2014), 705–718

El aerogel de sílice puede ser obtenido mediante varios métodos, pero el más utilizado es la técnica de descomposición térmica Sol-Gel.

El método Sol-Gel involucra tres pasos principales.

a) **Preparación del gel:** Se prepara el gel de sílice, al añadir un catalizador a la sílice. La preparación del aerogel inicia con la preparación del gel húmedo. El secado del gel húmedo remueve el solvente y deja los poros de la estructura llenos de aire.

Los precursores para la producción de aerogeles son alcóxidos orgánicos, acetatos y sales inorgánicas como nitratos y cloritos. Los alcóxidos de sílice son los precursores más comúnmente utilizados, algunos ejemplos son el TMOS (tetrametil ortosilicato,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ) Y TEOS (tetraetil ortosilicato,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ). Muchos otros alcóxidos con varios grupos funcionales pueden ser usados para sintetizar aerogeles con propiedades específicas.

Los principales procesos involucrados en la formación mediante el proceso Sol-Gel son la hidrólisis y condensación de los precursores.

En la siguiente tabla se muestran los precursores más utilizados para la producción de aerogeles de sílice hidrofílicos e hidrofóbicos.

**Tabla 6.** Precursores para la formación de aerogeles.

PRECURSORES HIDROFÓBICOS	PRECURSORES HIDROFÍLICOS
TMOs TEOs $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1) Aerogeles- alta transmisión óptica 2) Densidad < 0.1 g/cm <sup>3</sup> 3) duros	MTEs  1) Aerogeles opacos 2) Densidad > 0.1 g/cm <sup>3</sup> 3) Blandos

**Fuente:** KHARISOV A, Boris I, et al. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2014, 705–718

b) **Maduración del gel:** El gel producido es empapado por algunos días. La maduración ayuda a hacer más fuerte el gel previniendo que este se contraiga durante el secado.

La maduración genera un sólido poroso en el cual el solvente es atrapado. Diversos estudios han mostrado que la composición, pH y el tiempo de maduración pueden afectar la estructura interna del aerogel resultante, influyendo drásticamente en el área superficial, la fuerza y resistencia.

c) **Secado del gel:** Durante el secado el líquido es retirado de los poros. Este procedimiento es llevado a cabo minuciosamente para evitar que la estructura interna colapse. El proceso de secado se encuentra afectado principalmente por la presión capilar. El gel resultante de la maduración se logra mediante el llenado de solvente en el medio poroso, así que el secado consiste en remover la mayor cantidad del solvente.

En la síntesis de aerogeles de sílice, se han desarrollado varios métodos para evitar el colapso en las redes del gel debido a la presión capilar. Ya que los poros en el gel están en el rango de nanómetros, la presión hidrostática en los poros es muy alta, y cuando el líquido presente se evapora, las fuerzas estáticas tienden a poner a todo el gel junto causando el colapso de los poros.

Por esta razón se han diseñado varios métodos para evitar la contracción y el posterior colapso en los poros en la estructura del gel.

Los procesos de secado que permiten obtener geles hidrofóbicos son los de secado supercrítico a altas temperaturas, el cual consiste en incrementar progresivamente la temperatura, lo cual implica un incremento en la presión. La presión y temperatura son ajustados a un valor por encima del punto crítico del solvente, cuando esto ocurre se establecen valores constantes para estas dos por un tiempo determinado. Se permite que el vapor escape a temperatura constante, generando una caída de presión, al alcanzar la presión ambiente, el recipiente donde se llevó a cabo el proceso en enfriado a la temperatura del lugar.

La principal desventaja de lograr aerogeles hidrofóbicos mediante estos procedimientos son los altos requerimientos de energía, para alcanzar valores muy altos de presión y temperatura, los cuales se traducen en altos costos económicos, además del riesgo asociado a la flamabilidad del solvente (alcoholes). Por ende cual se requieren de alternativas, por lo cual se presenta el proceso de secado a presión ambiente, en cual se usa un solvente libre de agua, luego se lleva a cabo una reacción con un agente sililante, para después realizar el secado a condiciones de presión ambiente.

### **5.1.2. AEROGEL APARTIR DE CASCARA DE ARROZ**

La necesidad de sintetizar un aerogel mucho más barato ha arrojado muchos más materiales como remplazos potenciales a los materiales precursores para la síntesis (presentan costosos mucho más elevados). Uno de estos materiales es la cascara de arroz, un producto derivado del procesamiento del arroz.

Aerogeles de sílice fueron preparados a partir de cenizas de cascara de arroz añadiendo hidróxido de sodio el cual es usado para extraer una solución de silicato de sodio. La solución resultante fue neutralizada usando ácido sulfúrico para obtener un gel de sílice, luego el gel es lavado con agua y el solvente intercambiado con etanol. El alcogel obtenido es secado utilizando un proceso de secado supercrítico a base de dióxido de carbono. El área superficial del aerogel es de  $597.7 \text{ m}^2/\text{g}$  con una densidad bulk de  $38 \text{ kg}/\text{m}^3$  (densidad bulk es una propiedad de sólidos “divididos” o granulados, se define como la masa de muchas partículas del material dividida en el volumen total que ocupan, el volumen total incluye el volumen de la partícula, volumen vacío entre partículas y el volumen de poro interno), el diámetro de poro está entre los 10 y 60 nm.

<sup>7</sup>Nayak y Bera sintetizaron aerogel de sílice a partir de cenizas de cascara de arroz junto con una solución de hidróxido de sodio para obtener una solución de silicato de sodio la cual es neutralizada con ácido nítrico para generar el gel de sílice, el agua en los poros del gel es cambiado por etanol y la maduración del alcogel es llevada a cabo en una solución de TEOS/etanol. Después de la maduración el solvente es reemplazado por n-heptano y es secado a presión ambiente. La solución de n-heptano es añadida debido a su baja tensión superficial, asegurando la reducción en el encogimiento en la red el gel. El aerogel obtenido se encuentra libre de grietas, con una densidad bulk de 0.67 g/cm<sup>3</sup>, porosidad del 80 %, y un área superficial específica de 273 m<sup>2</sup>/g.

<sup>8</sup>Tadjarodi et al. Realizaron la preparación y caracterización de aerogeles de sílice con nano poros a partir de cascara de arroz de una forma similar a la de Nayak y Bera, el proceso difiere en que la neutralización es llevada a cabo con ácido sulfúrico. El gel es lavado con agua des ionizada por varias horas, después de ser madurado en una solución de TEOS por 24 horas. El agua en el gel de sílice es después reemplazada por etanol y secado a presión atmosférica. El aerogel de sílice obtenido tiene las siguientes características, área superficial 315 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 0.78 cm<sup>3</sup>/g y una porosidad del 85%.

---

<sup>7</sup> PAUL OLALEKAN, Abiodun; OLUWASOGO DADA, Adewunmi and Adedayo Adesina, Olusola. Review: Silica Aerogel as a Viable Absorbent for Oil Spill Remediation. Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences [en línea]. 4 december 2014, Vol 2. Disponible en: <http://www.scirp.org/journal/jeas>

<sup>8</sup> PAUL OLALEKAN, Abiodun; OLUWASOGO DADA, Adewunmi and Adedayo Adesina, Olusola. Review: Silica Aerogel as a Viable Absorbent for Oil Spill Remediation. Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences [en línea]. 4 december 2014, Vol 2. Disponible en: <http://www.scirp.org/journal/jeas>

## 5.2. NANO ESTRUCTURAS DE CARBON

### 5.2.1. GRAFITO EXFOLIADO

El grafito exfoliado ha mostrado una capacidad de adsorber de forma selectiva una gran cantidad de aceite pesado, se estima que puede adsorber 80 gramos de aceite pesado flotando en agua, por 1 gramos de grafito exfoliado, además este permite la aplicación de procesos para recuperar el aceite que ha sido adsorbido, la adsorción del crudo pesado, se debe a la succión capilar, por lo cual se requiere de grandes poros entre las partículas tipo gusano que posee el grafito exfoliado. Al añadir grafito exfoliado en un recipiente de agua con una capa de crudo pesado sobre esta, se puede visualizar que el color característico del crudo desaparece, esto se debe a que el aceite es adsorbido por el grafito. Al retirar el grafito se espera no encontrar rastros del hidrocarburo en el agua, esto sucede solo si la cantidad de crudo presente es menor a la cantidad máxima que puede adsorber el material, por ende este se encuentra limitado a su capacidad máxima de adsorción.

**FIGURA 14.** Remoción de hidrocarburo mediante el uso de grafito exfoliado.



**Fuente:** GUI, Xuchun, et al. Carbon Nanotube Sponges. *Advanced Materials*. 2010, Vol 22. P 617-621.

A partir de estudios realizados por diversos autores se determina que los factores que más influyen en la capacidad de adsorción del grafito exfoliado son la densidad bulk del grafito y la viscosidad del crudo presente en el agua. De esta forma la capacidad de adsorción disminuye drásticamente a medida que incrementa la densidad bulk del nano material. Para el caso segundo caso, a medida que la viscosidad del fluido es mayor, la capacidad de adsorción del grafito exfoliado disminuye.

Como se dijo anteriormente una de las ventajas que presenta el nano material es que permite recuperar el aceite, sin causar ningún cambio, en otras palabras permite reciclar el crudo. Se debe tener en cuenta que las cantidad de aceite reciclado disminuye a medida que incrementan los ciclos de reciclaje, y esto se debe a que entre cada ciclo se presenta retención de aceite en los poros y en la superficie del grafito exfoliado después del proceso de filtración. Una alternativa a este inconveniente consiste en lavar el grafito con n-hexano y aplicar un tratamiento térmico (400 ° C por 7 horas) lo cual aumenta la capacidad de aceite que puede ser recuperada entre ciclos.

### **5.2.2. ESPONJAS DE NANO TUBOS DE CARBONO**

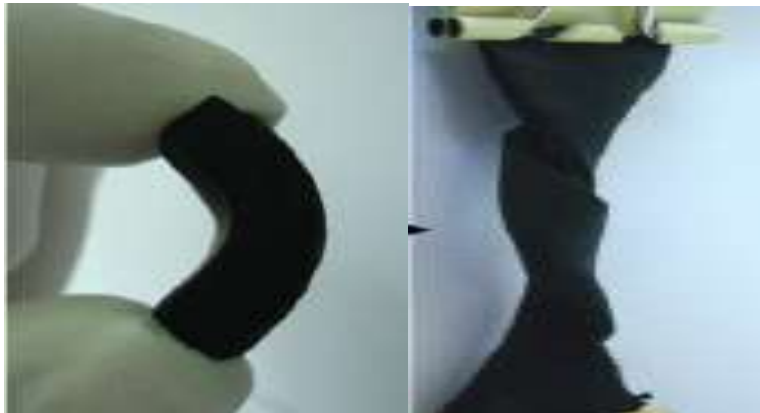
Nanotubos de carbón (CNTs) son estructuras con excelentes propiedades mecánicas y electrónicas. Las propiedades más importantes que presentan los nanos tubos son su bajo peso, alta porosidad y gran área superficial, lo cual lo convierten en óptimo candidato para aplicaciones ambientales como la adsorción, filtración y separación.

Los CNTs son considerados como materiales sorbentes superiores para un amplio rango de químicos orgánicos y contaminantes inorgánicos, a diferencia de los sistemas de convencionales como las arcillas y el carbón activado. Estos poseen grandes ventajas como son, fuertes interacciones químicas de nanotubos, rápido

equilibrio, alta capacidad como sorbente. Las esponjas de nanotubos de carbón consisten en un arreglo de varios CNTs interconectados con una densidad muy baja, porosidad mayor al 99%, una alta flexibilidad y mojabilidad preferencial para compuestos orgánicos, en este caso preferencial al crudo.

<sup>9</sup>Las esponjas de nanotubos pueden deformarse elásticamente a cualquier forma y ser comprimidas sin colapsarse, otras de sus propiedades medidas son: conductividad térmica menor a  $0.15 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ , y una resistividad eléctrica menor a  $6 \times 10^{-3} \text{ Ohm}\cdot\text{m}$

**FIGURA 15.** Deformación elástica que presentan los CNTs.



**Fuente:** GUI, Xuchun, et al. Carbon Nanotube Sponges. *Advanced Materials* [en línea]. 2010, Vol 22. P 617-621.

Estas absorben un amplio rango de solventes y aceites con una excelente selectividad, permiten recuperar el aceite absorbido y tienen capacidades de absorción de aproximadamente 180 veces su propio peso. Una de estas esponjas

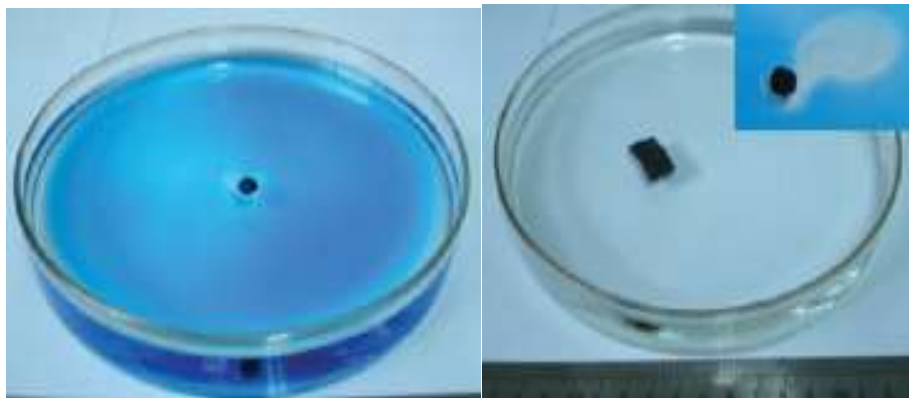
---

<sup>9</sup> GUI, Xuchun, et al. Carbon Nanotube Sponges. *Advanced Materials* [en línea]. 2010, Vol 22. P 617-621. DOI: 10.1002/adma.200902986

puede absorber con facilidad una película de aceite con un área 800 veces mayor que la de la esponja de CNTs. Una pequeña parte de este material puede remover una película de aceite con un área de 227cm<sup>2</sup> en cuestión de minutos.

Originalmente las esponjas de nanotubos de carbono son hidrofóbicas, y estas flotan en la superficie del agua debido a su baja densidad a diferencia de las esponjas convencionales las cuales son hidrófilas y se hunden al entrar en contacto con el agua. Las esponjas de CNTs poseen gran flexibilidad, lo cual es raro en un material con alta porosidad, al ser comprimido, doblado o retorcido regresa a su forma original.

**FIGURA 16.** Limpieza de película de diésel que se esparce en el agua con esponjas de nanotubos de carbono.



**Fuente:** GUI, Xuchun, et al. Carbon Nanotube Sponges. Advanced Materials. 2010, Vol 22. P 617-621.

Este material ha demostrado una alta capacidad de absorción, para explicar esta propiedad establece la relación entre el peso final (después de la absorción) y el peso inicial (antes de la absorción), la cual es definida como Q, para estas esponjas

CNTs, <sup>10</sup>Q varía entre 80 a 180, para varios tipos de aceites, estos altos valores se deben principalmente a la baja densidad y alta porosidad. El principio de funcionamiento se da por absorción física de las moléculas orgánicas, las cuales son almacenadas en el espacio poroso de la esponja, y el aceite absorbido puede ser recuperado mediante la compresión directa de la esponja, o puede quemarse directamente en el aire, sin afectar la estructura que lo contiene.

Al comparar las esponjas de nanotubos de carbono con materiales como los aerogeles de sílice, se puede ver que ambos tienen propiedades muy similares, como lo son la baja densidad, alta porosidad y un gran área superficial, pero el primero presenta mucha más ventajas ya que es un material que deforma elásticamente, difiriendo del segundo, el cual es muy frágil y presenta costos asociados a su síntesis bastante elevados.

### **5.3. ORGANOARCILLAS**

Las esmécticas poseen un amplio rango de aplicaciones debido a la gran capacidad de intercambio de cationes que poseen, a su habilidad de hincharse, tienen una gran área de contacto y presentan altas capacidades de absorción y adsorción. La superficie de las arcillas es hidrofílica por naturaleza, lo cual hace a las arcillas en condiciones iniciales sorbentes poco efectivos al momento de interactuar con compuestos orgánicos, para dar solución a este inconveniente se induce una modificación en las arcillas. Diversos estudios han demostrado que el intercambio de iones por cationes orgánicos puede crear superficies hidrofóbicas dando origen a las órganoarcillas. Las órgano arcillas se sintetizan a partir de injertar surfactantes catiónicos como el amonio cuaternario en el espacio entre las capas de las arcilla.

---

<sup>10</sup> GUI, Xuchun, et al. Carbon Nanotube Sponges. *Advanced Materials* [en línea]. 2010, Vol 22. P 617-621. DOI: 10.1002/adma.200902986

La intercalación de surfactantes orgánicos entre las capas de las arcilla no solo genera un cambio en las propiedades del material, de hidrofílico a hidrofóbico como se mencionó anteriormente, además incrementan el espacio entre las capas. En la actualidad existen muchas aplicaciones para organoarcillas como sorbentes en cuanto a remediación del medio ambiente.

Al momento de ocurrir derrames, las costas marinas presentan un impacto ambiental y económico debido a la dificultad que presenta la limpieza en estos, la forma más sencilla y eficiente de limpiar los derrames de hidrocarburos presentes en las costas o en tierra, es el uso de sorbentes, por lo que las organoarcillas son candidatos ideales para estos eventos. Algunas de las ventajas que ofrece el uso de órgano arcillas como mecanismo de remediación para derrames de hidrocarburos son: hidrofóbicas y poseen altas capacidades de absorción y retención de hidrocarburos.

La capacidad de absorción de hidrocarburos de las órgano arcillas varía dependiendo del tipo de material y surfactante utilizado en el proceso de modificación, pero un valor estándar sugiere 1.9 g/g al remover aceite pesado.<sup>11</sup> Actualmente se han desarrollado de forma satisfactoriamente nanohíbridos con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por parte de investigadores del Chung Hsing, ubicando las nanopartículas de óxido de hierro, entre las capas de la arcilla, mejorando su capacidad de absorber hidrocarburos en un valor de hasta 4 veces, su propio peso.

#### **5.4. NANOMEBRANAS SELECTIVAS**

Debido al nivel de atención enfocado a la preservación del medio ambiente se ha generado una necesidad de desarrollar materiales como las membranas, las cuales son capaces de realizar funciones complejas como remover distintos tipos de

---

<sup>11</sup> CARMODY, Onuma, et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—Implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Volumen 305. P. 17–24.

contaminantes orgánicos como los que suelen encontrarse luego de que ocurra un derrame de crudo en agua.

#### **5.4.1. MEMBRANAS SELECTIVAS CUBIERTAS DE SILICONA**

Las nanomembranas están compuestas por nano estructuras porosas tridimensionales que muestran un comportamiento súper hidrofílico. Cuando estas son cubiertas con una capa delgada de moléculas hidrofóbicas, la membrana se convierte en súper hidrofóbica.

El diseño de una membrana para absorción selectiva de sustancias orgánicas requiere de un material súper hidrofóbico compuesto de fibras oleofílicas que formen una red de capilares súper humectantes. <sup>12</sup>El arreglo criptomelano de la nanomembrana posee un tamaño de poro de 10 nm y un área de superficie de 44 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Como se mencionó anteriormente el cubrimiento con silicona, modifica la propiedades tornándola súper hidrofóbica, una característica relevante del recubrimiento es que permite que las propiedades adquiridas por la membrana se mantengan incluso cuando esta es sumergida en agua a temperatura ambiente por un tiempo de hasta tres meses.

Las nanomembranas exhiben capacidad de captación de hasta 20 veces su peso para distintos tipos de solventes orgánicos y aceites.

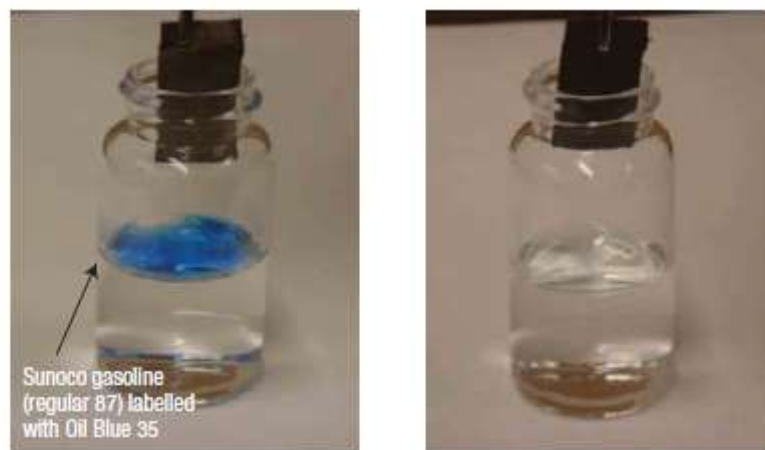
Específicamente este tipo de membranas absorbe un promedio de 14 ton métricas/metro cubico de aceite de motor y puede absorber selectivamente emulsiones de aceite suspendido en agua con una capacidad de absorción notable de hasta 9 ton métricas/metro cubico.

---

<sup>12</sup> Superwetting nanowire membranes for selective absorption. JIKANG YUAN, XIAOGANG LIU, OZGE AKBULUT, JUNQING HU, STEVEN L. SUIB, JING KONG AND FRANCESCO STELLACCI. Article in Nature Nanotechnology · June 2008.

Otra característica es que es estable térmicamente hasta temperaturas de 380 °C. Este material puede ser regenerado luego de cada uso aplicando un baño ultrasónico lo que permite rehusar la membrana y reciclar la mayor cantidad de aceite posible.

**FIGURA 17.**Capa de gasolina removida al retirar la membrana siliconada de la interfaz agua-gasolina.



**Fuente:** Superwetting nanowire membranes for selective absorption. JIKANG YUAN, XIAOGANG LIU, OZGE AKBULUT, JUNQING HU, STEVEN L. SUIB, JING KONG AND FRANCESCO STELLACCI. Article in Nature Nanotechnology · June 2008.

#### **5.4.2. MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS DE ACERO INOXIDABLE**

Las membranas han empezado a atraer atención debido a que son mecanismos sencillos, permiten altas tasas de flujo y requieren una baja presión de filtración.

Las membranas funcionalizadas de acero inoxidable, permiten purificar el aceite y el agua, ambas fases simultáneamente. A partir de la <sup>13</sup>polimerización de metacrilato de sodio se obtiene una membrana selectiva al agua (PNaMA) y para la obtención de membranas hidrofóbicas que prefieren el aceite es necesario polimerizar metacrilato de estearilo (PStMA).

**FIGURA 18.** Separación de agua/aceite mediante el uso de una membrana funcionalizada con PNaMA.



**Fuente:** DUNDERDALE, Gary j, et al. Continuous, High-Speed, and Efficient Oil/Water Separation using Meshes with Antagonistic Wetting Properties. ACS Applied Materials and Interfaces. 2015. 18915–18919.

La superficie de la membrana no muestra selectividad tanto al agua como al aceite mientras esta en el aire. Para corregir esta situación las membranas PNaMA y PStMa son cubiertas con una gota de agua y n-hexadecano respectivamente antes de ser añadidas a la mezcla de agua y aceite. Una ventaja de este tipo de membranas es que no se están usando materiales perfluorados para la separación.

---

<sup>13</sup> DUNDERDALE, Gary j, et al. Continuous, High-Speed, and Efficient Oil/Water Separation using Meshes with Antagonistic Wetting Properties. ACS Applied Materials and Interfaces. 2015. 18915–18919.

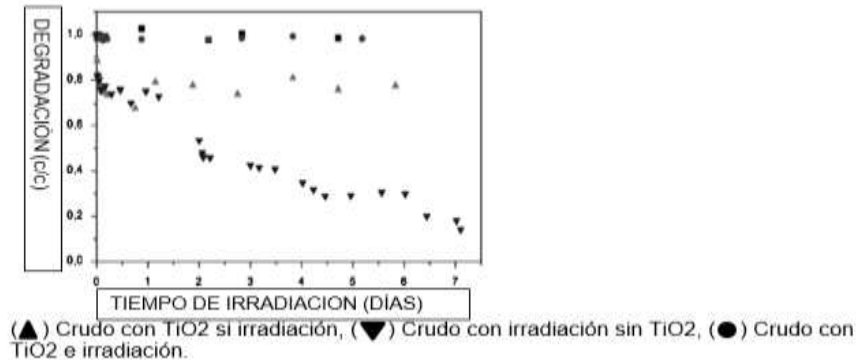
La pureza del agua obtenida es de  $100 \pm 0.006\%$  mol/mol, mientras que la fase aceite remanente sobre la membrana posee una pureza más baja, conteniendo un cantidad significativa de agua (7.9% mol/mol), lo que se debe a que solo una de las fases está siendo purificada, lo cual es una limitación que presentan los sistemas de separación agua/aceite, solo pueden limpiar uno de los componentes, generalmente agua. Al emplear dos membranas una hidrofílica (PNaMA) y una hidrofóbica (PStMA), el agua fluye a través de la primera membrana y el aceite a través de la segunda, evitando una acumulación de cualquier componente.

#### **5.5. DEGRADACIÓN DEL ACEITE MEDIANTE NANO-TiO<sub>2</sub>**

La degradación fotocatalítica mediante nano-TiO<sub>2</sub> ha atraído la atención como método emergente para lidiar con la descarga accidental de crudo en cuerpos marinos debido a su alta eficiencia y bajo costo. Recientemente se ha investigado la habilidad de desintoxicación fotocatalítica utilizando nano-TiO<sub>2</sub> con iluminación UV para destruir los hidrocarburos solubles en agua de mar. Para esto se usó muestras de crudo de Brasil, agua de mar y una suspensión acuosa de nano-TiO<sub>2</sub>, irradiado con luz UV por un tiempo de 7 días.

En la figura 19, se muestran los resultados obtenidos, para dicha prueba.

**FIGURA 19.** Grafico degradación de crudo contra tiempo de irradiación de luz UV.



**Fuente:** Photocatalytic Applications of Micro- and Nano-TiO<sub>2</sub> in Environmental Engineering. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2008. 197-226.

A continuación se muestra los resultados de la degradación foto catalítica del crudo usando nano-TiO<sub>2</sub> e irradiación UV. Como se puede ver la tasa de degradación se mantiene constante al utilizar nano TiO<sub>2</sub> e irradiación UV, mientras que la degradación es menor al usar solamente el nano-TiO<sub>2</sub> o iluminación UV.

## 5.6. NANOMATERIALES MAGNETICOS

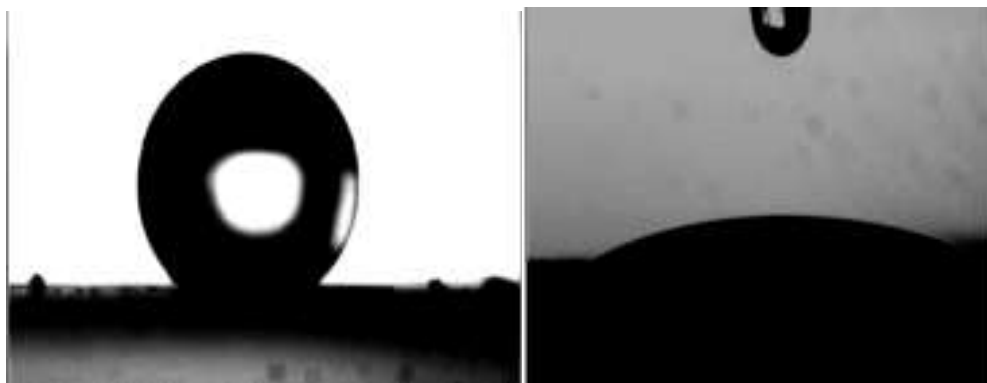
Es bien conocido que las nanopartículas de magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pueden ser oxidadas con el aire y son fácilmente agregadas a soluciones acuosas debido a la atracción dipolar anisotrópica, lo que restringe sus aplicaciones. El modificar la superficie de la magnetita usando uniones covalentes o revestimientos físicos son alternativas, para compensar estas carencias sin reducir las propiedades magnéticas de las nanopartículas. Uno de los compuestos más utilizados es la amidoxima la cual se une a la magnetita debido al excelente grupo funcional anfótero, que esta posee.

<sup>14</sup>La amidoxima puede se puede obtener mediante la formación diels alder entre una resina y acrilonitrilo (AN).

Últimamente se ha prestado atención a materiales magnéticos combinados con ciertos compuestos, los cuales presentan propiedades altamente hidrofobicas y súper oleofilicas. Los nanoparticulas magnéticas con revestimientos (Nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiertas).

Distintas pruebas realizadas con la finalidad de medir el ángulo de contacto de agua y aceite sobre la superficie del material confirman estas propiedades mencionadas anteriormente.

**FIGURA 20.** Gota de agua sobre superficie de nanomaterial magnético de núcleo cubierto de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Gota de aceite sobre superficie del nanomaterial de núcleo cubierto.



**Fuente:** ATTA, Ayman M; AL-LOHEDAN, Hamad A and AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. International Journal of Molecular Sciences. 26 march 2015.

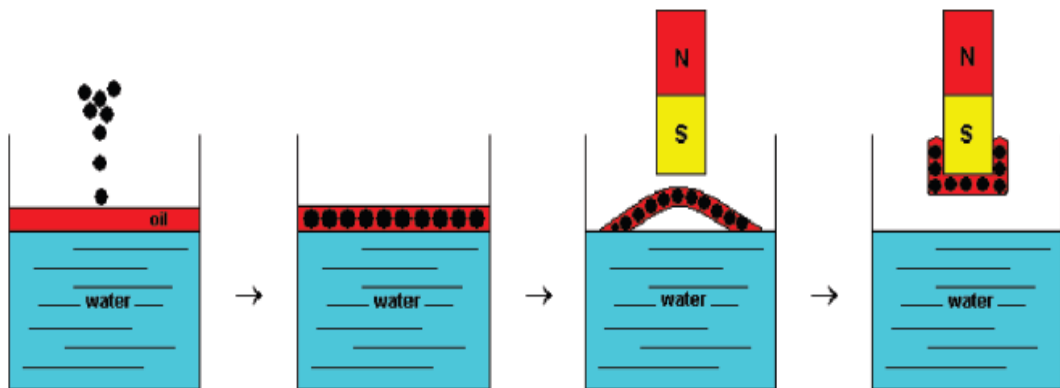
---

<sup>14</sup> ATTA, Ayman M; AL-LOHEDAN, Hamad A and AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. International Journal of Molecular Sciences . 26 march 2015.

Estas nanopartículas son capaces de absorber selectivamente un amplio rango de aceites y solventes orgánicos a medida que repele el agua. Otra característica muy importante es que el aceite absorbido puede ser recogido completamente utilizando un imán debido a la fuerte respuesta a campos magnéticos externos, lo cual ofrece la posibilidad de remover aceite de la superficie del agua de forma rápida, eficiente y sencilla.

Un ejemplo son las nanopartículas cubiertas de <sup>15</sup>polisiloxano, este recubrimiento permite mantener las propiedades del nanomaterial, al este flotar en superficies o medios corrosivos por un alto tiempo.

**FIGURA 21.** Remoción de aceite de la superficie del agua, mediante el uso de nanopartículas de núcleo cubierto expuestas a un campo magnético.



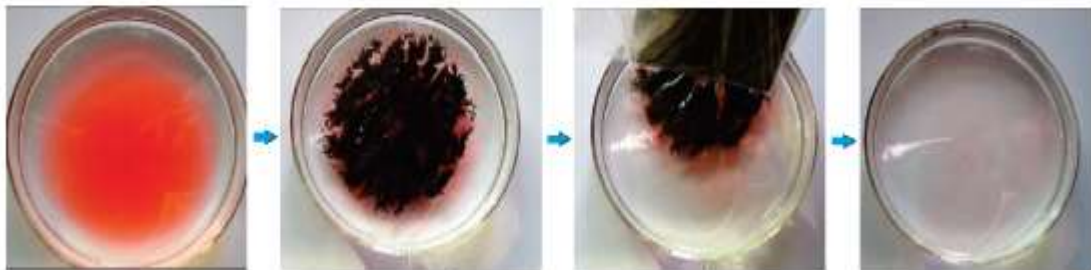
**Fuente:** Fast and Selective Removal of Oils from Water Surface via Highly Hydrophobic Core-Shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles under Magnetic Field. Qing Zhu, Feng Tao, and Qinmin Pan.2010

<sup>15</sup> ATTA, Ayman M; AL-LOHEDAN, Hamad A and AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. International Journal of Molecular Sciences . 26 march 2015.

Como se mencionó anteriormente el aceite absorbido puede ser movido con una barra magnética ubicada sobre la superficie del agua y ser recolectado en cuestión de segundos. La capacidad de absorción  $K$  de las nanopartículas cubiertas con polisiloxano es alrededor de 3.7 a 3.8 veces su peso. Una ventaja adicional que proporcionan estas partículas es que pueden ser fácilmente dispersadas sobre la superficie del agua, lo cual puede ser utilizado para remover diversos contaminantes orgánicos (aceites y solventes) a gran escala, simplemente aplicando un campo magnético. Las partículas cubiertas de polisiloxano flotan sobre la superficie aun en flujos turbulentos, y no habrá partículas que se hundan en el fondo del agua.

Una característica relevante que ofrece el material es la capacidad de reciclar el aceite absorbido, lo que reduce drásticamente el desperdicio del material y los costos de operación.

**FIGURA 22.** Remoción de aceite de la superficie del agua por nanopartículas de núcleo cubierto de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bajo un campo magnético.



**Fuente:** ATTA, Ayman M; AL-LOHEDAN, Hamad A and AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. International Journal of Molecular Sciences. 26 march 2015.

Los nanopartículas de núcleo magnético cubierto son de fácil producción y almacenamiento, rápida distribución y recolección, bajo costo, reciclables,

resistentes a la corrosión, estables térmicamente y amigables con el medio ambiente.

## **5.7. ANALISIS DEL IMPACTO DE LOS NANOMATERIALES SOBRE LA INDUSTRIA**

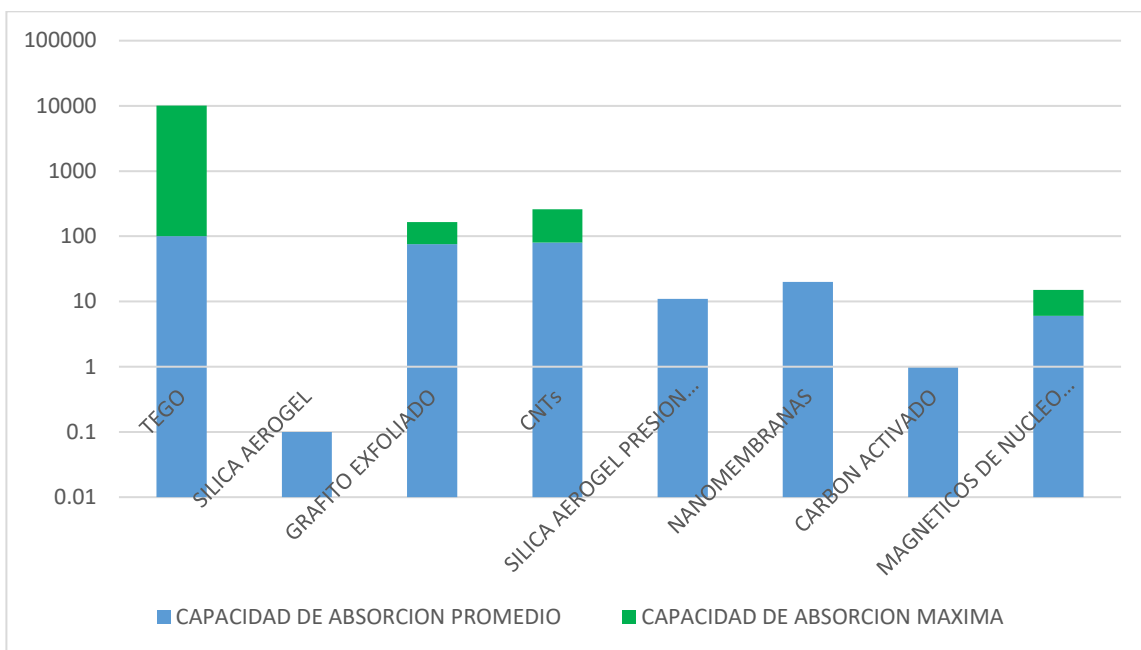
Una vez estudiadas las propiedades y los nanomateriales utilizados para remediación de efectos causados por derrames de hidrocarburos, es necesario tener en cuenta el impacto tanto económico como ambiental que estos llegan a presentar al momento de ser implementados.

A diferencia de algunos mecanismos convencionales de remediación, como son el uso de dispersantes, que al reaccionar con el crudo puede generar efectos nocivos sobre la vida marina e incrementar los niveles de toxicidad en el medio, los nanomateriales son una alternativa que no presenta daño alguno sobre el medio ambiente al momento de ser aplicado, debido a que al entrar en contacto con el hidrocarburo no se obtendrán productos nocivos ya que como se mencionó con anterioridad su mecanismo de funcionamiento consiste en absorber selectivamente el aceite, además de ofrecer un mejor resultado, en cuanto a limpieza y remoción.

En la actualidad la principal recomendación que se tiene en cuenta para el uso de nanomateriales está en evitar la inhalación e ingesta de estos, por lo que hay preocupación en que estos pueden alterar o influir en la cadena alimenticia de organismos marinos si llegan a ser consumidos por estos, la evidencia indica pueden ser perjudiciales para microorganismos si llegan a ser consumidos por estos.

La característica más relevante al momento de implementarlos es su gran capacidad de absorción, a continuación se muestran los distintos valores de absorción de hidrocarburos para distintos nanomateriales.

**Tabla 7:** Capacidad de Absorción de lo nanomateriales caso base de estudio.



**FUENTE:** Modificado de Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water.

Como se puede notar en el gráfico, la capacidad de absorción es bastante alta, si se tiene en cuenta que las densidades de estos nanomateriales presentan, siendo ente 1.8 y 4.1 mg/cm<sup>3</sup>, para el TEGO, de 2 a 3 mg/cm<sup>3</sup> para el aerogel de sílice, de 6 4.1 mg/cm<sup>3</sup>, para el grafito exfoliado de 6 mg/cm<sup>3</sup>, para el aerogel de sílice secado a presión ambiente de 65 mg/cm<sup>3</sup>, siendo los valores más altos para las nanomembranas y carbón activado, con 285 y 2000 mg/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

A continuación se estudiará la viabilidad económica y comercial de llevar a cabo remediación y limpieza implementando nanomateriales. La principal desventaja que presentan los materiales se encuentra en sus costos, en la actualidad estos son

bastante altos, lo que en muchas ocasiones haría inviable tratar su implementación como alternativa a los derrames. Para tener en cuenta se muestran algunos costos de ciertos nanomateriales. En el caso de aerogeles su costo de venta se estima en 2870 dólares por kilogramo, lo que representa una inversión bastante alta, si se tiene en cuenta que para limpiar un derrame de hidrocarburo se requiere mucho que un kilogramo para llevarse a cabo las operaciones. Para este aerogel surge una alternativa, que es el desarrollo de aerogeles más económicos, hechos a base de cascara de arroz, el costo de estos se ve reducido hasta un 90% de su precio original, oscilando entre los 200 y 300 dólares por kilogramo, siendo mucho menos en costo, pero al igual representaría una inversión muy alta al momento de llevar a cabo las acciones de limpieza, para las organoarcillas se tienen valores de 30 dólares por kilogramo, lo que es un valor mucho más accesible, pero al compararse con el costo de sorbentes convencionales lo que están entre los 2 y los 5 dolares por kilogramo, hacen que sea descartado.

En el caso de nanomateriales a base de carbono, los componentes de grafeno, tienen un costo de más de 385 dólares por kilogramo, mientras que las CNTs presentan costos entre los 100 y 150 dólares por kilogramo, se espera que para el futuro estos precios bajen disminuyan, a valores por sobre los 20 dólares por kilogramo, pero hoy en día se hace muy difícil realizar procedimientos de limpieza con estos, debido a la gran inversión que requiere en comparación con los mecanismos convencionales.

**TABLA 8.** Comparación de costos entre mecanismos convencionales y nanomateriales.

MECANISMOS CONVENCIONALES	COSTOS US/TONELADA	NANOMATERIALES	COSTOS US/Kg
LIMPIEZA MECANICA Y MANUAL	12527	AEROGEL	2870
		A CASCARA DE ARROZ	200-300
DISPERSANTE PRIMARIO	12500	NANOCOMPUESTOS DE CARBONO	385
		CNTs	100-150
SOLO DISPERSANTE	2137	ORGANOARCILLAS	30

Uno de los derrames más grandes que se ha presentado en los últimos años, se presentó a 66 km de la costa de Luisiana, con la explosión del Deep Water Horizon. La limpieza de este incidente tomó muchos años y causó efectos adversos que aún son notorios hoy en día., se requirió de 14 billones de dólares y una gran cantidad de personal, para manejar el desastre. Durante el desastre se derramaron aproximadamente 5 millones de barriles de crudo. Para tratar el derrame se usaron millones de barriles de dispersante, decisión que ha sido bastante cuestionada, durante el siniestro se decidió tratar con el uso de un dispersante químico, el efecto de este sobre el hidrocarburo consiste en romperlo en componentes más pequeños, lo que permite que sea asimilado por diversos organismos, pero el hidrocarburo nunca es recuperado, por lo que seguirá existiendo contaminación.

El costo del dispersante es de 17078 dólares por 330 galones, se usaron 1.84 millones de galones, lo que representa un costo de sobre 1 billón de dólares. Si esta recuperación se hubiera llevado a cabo con nanomateriales el costo sería bastante grande, pero la limpieza estaría garantizada, y se hubieran minimizado de forma significativa los efectos negativos.

Si se hubiera llevado a cabo con esponjas de nanotubos de carbono, hubieran gastado 91.3 billones de dólares, lo que es un costo bastante alto.

En la siguiente tabla se muestra la comparación de aspectos de llevar a cabo la limpieza con dispositivos convencionales como el dispersantes y sorbentes y el uso de nanomateriales.

**Tabla 9:** Análisis económico entre métodos convencionales y Nanomateriales Golfo de México.

<b>METODO</b>	<b>COSTOS (US)</b>	<b>VOLUMEN (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Selectivo</b>	<b>Recuperar Aceite</b>	<b>Nocivo para el medio</b>
Dispersante	1 billon	21.1	Si	NO	SI
Sorbentes	0.513	902000	Si	NO	NO
Esponjas CNT	91.3	43500	Si	SI	NO

**Fuente:** Laser-Induced Porous Graphene Sponge for Oil Absorption

Aplicando un análisis de costos para comparar los mecanismos convencionales versus el uso de nanomateriales sobre el incidente ocurrido en Tumaco, Colombia. Manejando una relación de dispersante de 1:20, y con el costo del dispersante utilizado, se calcula el costo total para tratar la cantidad de hidrocarburo derramada, asumiendo que habrá un 100% de dispersión de este, y con los costos mencionados en la tabla 8. En la tabla 10, se puede ver la diferencia entre estos.

**Tabla 10.** Análisis de costos entre métodos convencionales y Nanomateriales, Tumaco, Colombia.

<b>METODO</b>	<b>COSTOS (US)</b>	<b>Selectivo</b>	<b>Recuperar Aceite</b>	<b>Nocivo para el medio</b>
Dispersante	700000	Si	NO	SI
Aerogel	667800000	Si	NO	NO
Esponjas CNT	333900000	Si	SI	NO

Como se puede notar el precio de la inversión hubiese sido bastante alto, pero la garantía de una remediación es de igual forma bastante alta, aunque no sea viable económicamente para muchas empresas hoy en día, se espera que el futuro, los costos asociados sean mucho más bajos.

## 6. CONCLUSIONES

- El análisis económico realizado entre los mecanismos convencionales y nanomateriales como alternativas de remediación de derrames de hidrocarburos arrojó que implementar estos últimos no es viable económicamente, por lo que requieren de grandes inversiones. Sin embargo sus resultados son promisorios y de mayor eficiencia, y su impacto hacia el medio ambiente puede ser minimizado al máximo, bajo técnicas seguras de implementación.
- La implementación de mecanismos de limpieza convencional, resulta una alternativa atractiva, ya que se manejan costos disponibles para la industria, sin embargo en muchos casos no es suficiente para remediar los desastres asociados a los derrames de crudo, por las secuelas dejadas al medio ambiente.
- En la actualidad los nanomateriales se encuentran en etapa inicial, pero se provee que para el futuro será el principal mecanismo para tratar los derrames de hidrocarburos.
- Colombia es un país que presenta variedad de zonas, que a causa de diversos factores se encuentran propensas a sufrir derrames de hidrocarburos. Debido a esto y a la gran diversidad, es un candidato potencial y óptimo, para llevar a cabo técnicas de remediación con nanotecnología.

## 7. RECOMENDACIONES

- Implementar un caso de estudio en Colombia, bajo los mismos parámetros para comparar la efectividad de implementar nanomateriales contra el uso de mecanismos convencionales para tratar los derrames de hidrocarburos.
- Teniendo en cuenta que la implementación de los nanomateriales en Colombia no se ha llevado a cabo, es conveniente realizar análisis a través de pruebas en laboratorios donde se estudien las propiedades más relevantes de estos, para así establecer si es posible la combinación entre ellos.
- Estudiar los procesos de síntesis de obtención de nanomateriales para encontrar puntos claves, que pueden ayudar a disminuir costos de producción de estos, haciendo que estos métodos sean mucho más accesibles.

## BIBLIOGRAFIA

ATTA, Ayman M; AL-LOHEDAN, Hamad A and AL-HUSSAIN, Sami. Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector. *International Journal of Molecular Sciences* [en línea]. 26 march 2015. ISSN 1422-0067. DOI: 10.3390/ijms16046911`

CABRERA L, Edgar E, REYNA M, Julian A. EVALUACIÓN DEL IMPACTO POR DERRAMES DE HIDROCARBUROS EN LA ENSENADA DE TUMACO. COMPROBACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LOS PLANES DE CONTINGENCIA. 1997, Boletín Científico CCCP No. 06, p.139-145.

CARMODY, Onuma, et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays— Implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Volumen 305. P. 17–24. Disponible en: <http://sciencedirect.com>

DUNDERDALE, Gary j, et al. Continuous, High-Speed, and Efficient Oil/Water Separation using Meshes with Antagonistic Wetting Properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015. 18915–18919. ISSN 944-8252.

INVEMAR. Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros en Colombia. 2005. Serie de publicaciones periódicas/INVEMAR; No.8. Santa Marta. 360 p. ISSN: 1692-5025

INAGAKI, Michio, et al. Exfoliated Graphite for Spilled Heavy Oil Recovery. Carbon Science [en línea]. 1 march 2001. Vol 2, 1-8.

KHARISOV A, Boris I, et al. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from wáter. Journal of Petroleum Science and Engineering. 122 (2014), 705–718. ISSN 0920-4105

KWON, Soonchul; FAN, Maohong and COOPER, Adrienne T. Photocatalytic Applications of Micro- and Nano-TiO<sub>2</sub> in Environmental Engineering. Critical Reviews in Environmental Science and Technology [en línea]. 2008. 197-226. ISSN 1572-9826. DOI: 10.1080/10643380701628933

PAUL OLALEKAN, Abiodun;\_OLUWASOGO DADA, Adewunmi\_\_and\_Adedayo Adesina, Olusola, Review: Silica Aerogel as a Viable Absorbent for Oil Spill Remediation. Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences [en línea]. 4 december 2014, Vol 2. Disponible en: <http://www.scirp.org/journal/jeas>  
USE OF BOOMS IN OIL POLLUTION RESPONSE. ITOPF. Disponible en: <http://www.itopf.com> 19 may 2014

USE OF DISPERSANTS TO TREAT OIL SPILLS. ITOPF. Disponible en: <http://www.itopf.com> 19 may 2014

YUAN, Jikang, et al. Superwetting nanowire membranes for selective absorption. *Nature Nanotechnology*. Vol 3, 30 may 2008. 332-336. ISSN 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2008.136

ZHU A, Jiahua, et al. Magnetic nanocomposites for environmental remediation. En: *Advanced Powder Technology*. Japan: Raymond Wai Man Lau, 2013, p. 459-467. ISSN: 0921-8831.

ZHU, Ke, et al. Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges. *Frontiers of Materials Science [en línea]*. June 2013. 170-176. ISSN: 2095-0268. DOI: 10.1007/s11706-013-0200-1

